

ELECTRODEPOSICIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS APLICADOS A TERMOACTUADORES

KATHOLIEKE UNIVERSITEIT
LEUVEN



**Tutora España: Elisa Ruiz Navas
Tutor Bélgica: Jan Fransaer
Contacto Bélgica: Linda Stappers
Autor: Jesús La Parra Albaladejo**

Índice

Índice.....	i
Agradecimientos.....	ii
Resumen y objetivos.....	iii
Lista de símbolos.....	iv
Capítulo 1: Estado del arte.....	1
1.1 Técnicas de microencapsulado.....	1
1.2 Técnicas de electrodeposición.....	2
Capítulo 2: Trabajo experimental.....	4
2.1 Síntesis de las partículas.....	4
2.1.1 Preparado de las microcápsulas rellenas de agua.....	4
2.1.2 Preparado de las partículas de poliestireno.....	6
2.1.3 Medida del tamaño de partícula mediante difracción de láser.....	7
2.2 Síntesis de los recubrimientos.....	9
2.2.1 Preparado de los recubrimientos.....	9
2.2.2 Pretratamiento de las muestras.....	9
2.2.3 Electrodeposición de los recubrimientos de cobre.....	9
2.2.4 Electrodeposición de los recubrimientos de níquel.....	10
2.2.5 Tratamiento posterior de las muestras.....	10
2.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	11
2.4 Termodilatometría.....	12
2.5 Caracterización de las microestructuras.....	13
Capítulo 3: Caracterización de las muestras y análisis de resultados.....	14
3.1 Caracterización de las muestras obtenidas.....	14
3.1.1 Medida del tamaño de partícula.....	13
3.1.2 Análisis microestructural.....	16
3.2 Resultados de la calorimetría diferencial de barrido y análisis.....	18
3.3 Resultados de la termodilatometría y análisis.....	21
3.3.1 Recubrimientos de cobre.....	21
3.3.2 Recubrimientos de níquel.....	27
3.4 Análisis teórico de los resultados.....	35
3.5 Análisis de las microestructuras tras la termodilatometría.....	39
Capítulo 4: Conclusiones.....	44
Bibliografía.....	45

Agradecimientos

Me gustaría agradecer el presente proyecto final de carrera tanto a los profesores con los que conviví durante mi estancia en la Katholieke Universiteit de Leuven como a los profesores que me han formado durante mis estudios en la Universidad Carlos III de Madrid.

Agradecer a mi coordinadora Erasmus y profesora durante la carrera, Elisa Ruiz Navas, por su apoyo durante mi estancia allí, por la planificación que realizamos de las asignaturas para que todo fuese bien y por permitirme leer el proyecto más tarde de lo previsto ya que en mi trabajo actual estamos en período de formación con exámenes incluidos y me ha sido imposible tenerlo preparado con anterioridad.

De Bélgica, guardo buen recuerdo del profesor Jan Fransaer y Linda Stappers que me ayudaron durante los meses que duraron los experimentos, dándome consejos y enseñándome. Además de su paciencia permitiéndome viajar a España con frecuencia para acabar los exámenes de la carrera aquí compaginándolos con los de allí.

También agradecer el apoyo prestado por An Kempeneers, Marc Peeters y Danny Winant por prestarme todos los equipos para la realización de los experimentos y tests necesarios para completar el trabajo.

Finalmente, agradecer también a la profesora Martine Wevers y Huberte Cloosen por su administración del Master durante mi año académico en Leuven, por su comprensión a la hora de permitirme examinarme en España de mis últimos exámenes de la carrera, permitiéndome cuadrar las fechas de las distintas pruebas.

Ya para acabar, agradecer el apoyo prestado durante la realización del proyecto en Bélgica a mis amigos y compañeros del Erasmus, agradecer a mis amigos de siempre ya sean de Cuenca, de Madrid o de donde vengan su apoyo e interés y a mi familia el haber estado siempre ahí, tanto en los buenos momentos como en los no tan buenos.

Resumen y objetivos

El fin del presente proyecto es encontrar materiales con los que se consiga una elevada expansión en un rango de temperaturas muy pequeño para su posible uso en el campo de los termoactuadores.

El estudio se ha centrado en las propiedades térmicas y mecánicas de los materiales. Con respecto al coeficiente de expansión térmica, se esperaba obtener un incremento en el caso de los materiales compuestos obtenidos respecto a los metales puros ya que las partículas poseen valores de coeficiente de expansión térmica superiores. En el caso del poliestireno varía entre $90 \cdot 10^{-6}$ y $150 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, mientras que en el cobre y en el níquel puros se encuentra en $16.5 \cdot 10^{-6}$ y $13.4 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ a temperatura ambiente respectivamente.

Se esperaba obtener mayor expansión en el caso de los recubrimientos de cobre al tener unos valores menores de módulo elástico que el níquel (115 GPa en el cobre y 207 GPa en el níquel) y límite elástico (de 18 a 69 GPa para el cobre electrodepositado y de 35 a 107 GPa para el níquel electrodepositado).¹

Se han estudiado las propiedades mecánicas y térmicas de materiales compuestos formados por la matriz metálica (de cobre o níquel) y partículas dispersas en ella (poliestireno sólido o microcápsulas con agua en su interior).

Dicho análisis se ha centrado especialmente en la expansión térmica, obtenida gracias al cambio de fase de las partículas dispersas y en la variación del módulo elástico o de Young de las distintas muestras.

Se ha aplicado diversos tests a las muestras para el estudio de las propiedades anteriormente citadas: calorimetría diferencial de barrido y termodilatometría, descritas en profundidad en el capítulo 3.

Para poder llevar a cabo el test de termodilatometría, es necesario que las muestras tengan una geometría específica. En nuestro caso, se emplearon cilindros huecos preparados por electrodeposición mediante el uso de un ánodo paralelo y un cátodo rotatorio de forma también cilíndrica en un baño de electrolito con agitación forzada. El proceso completo se explica en el capítulo 2.

Lista de símbolos

a : radio de partícula
 b : radio de la matriz metálica
 D : radio del cilindro
 E : modulo elástico (GPa)
 f : concentración de partículas en volumen %
 G : módulo de cortadura (GPa)
 I : corriente eléctrica (A)
 k : conductividad térmica (W/mK)
 K : módulo de elasticidad volumétrica (GPa)
 p : presión (Pa)
 R : radio de la zona elástica de la matriz metálica
 Re : número de Reynolds
 S : superficie (m²)
 t : tiempo (s)
 u : desplazamiento (m)
 T : temperatura (°C)
 V : volumen (m³)
 α : coeficiente de expansión térmica (°C⁻¹)
 ε : deformación
 ν : viscosidad cinemática (m²/s)
 ρ : densidad (kg/m³)
 σ : tensión (MPa)
 σ_r : tensión radial (MPa)
 σ_t : tensión tangencial (MPa)
 σ_0 : límite elástico (MPa)
 ω : velocidad de rotación (rpm)

Capítulo 1: Estado del arte

Para conseguir las propiedades buscadas para su uso en el campo de los termoaduadores es preciso combinar las propiedades de los metales con las de los polímeros.

Por una parte, los metales poseen un elevado coeficiente de transmisión de calor (398 W/mK el cobre y 90 W/mK el níquel) pero una baja capacidad calorífica específica (386 J/kgK el cobre y 443 J/kgK el níquel). Esta última característica les provoca fatiga térmica cuando son sometidos a ciclos térmicos, reduciéndose, por tanto, su vida en servicio.

Por otra parte, las partículas poliméricas poseen un bajo coeficiente de transmisión de calor (0.13 W/mK el PS) por lo que tardan en reaccionar frente a pequeños cambios de temperatura. Sin embargo poseen una elevada capacidad térmica específica (1170 J/kgK el poliestireno y 4180 J/kgK el agua en el caso de las microcápsulas con agua en su interior), por lo que absorberán las tensiones térmicas durante el calentamiento y evitarán la degradación prematura de las muestras.²

1.1 Técnicas de microencapsulado

Las microcápsulas son pequeñas esferas con un núcleo formado por un material capaz de cambiar de fase a bajas temperaturas, en inglés *phase change material PCM* (en nuestro caso agua), rodeado por una cubierta protectora (en nuestro caso de material polimérico).

Estos materiales, que cambian de fase con facilidad, son capaces de absorber y ceder calor a su entorno mediante procesos dinámicos cuando alcanzan su temperatura de fusión o de transición vítrea en caso de materiales poliméricos.

Para producir microcápsulas pueden usarse diversos materiales, como por ejemplo hidrocarburos de cadena lineal tipo parafinas, sales hidratadas, polietileno, glicoles, ácidos grasos y mezclas de eutécticos de compuestos orgánicos e inorgánicos. En nuestro caso se ha usado agua y poliestireno como PCM.³

Las microcápsulas quedan definidas por varios parámetros, tales como el diámetro de partícula, el espesor de la cubierta protectora, la capacidad térmica específica, la conductividad, la durabilidad...El tamaño de partícula varía entre menos de 1 μm y más de 300 μm dependiendo del método de encapsulado utilizado, estando típicamente en el rango entre 10 y 40 μm de diámetro. El espesor de la pared protectora suele ser menor de 1 μm . El porcentaje de contenido de PCM en las cápsulas suele estar alrededor del 80-85 %.

El proceso de la microencapsulado depende de varios parámetros tales como la velocidad de agitación, la temperatura, el tiempo de proceso, el pH de mezcla y el contenido de emulsionantes. El proceso puede ser físico o químico. Algunas de las técnicas están limitadas debido a los altos costes del proceso, la regulación vigente y el uso de disolventes orgánicos dañinos para la salud y el medioambiente por su difícil reciclado.⁴

1.1.1 Métodos físicos

Los métodos físicos más utilizados son: el método de secado por spray, la centrifugación y el método de lecho fluidizado, con los cuales no es posible obtener microcápsulas menores de 100 μm .

- *método de secado por spray*: la emulsión que contiene el material del núcleo, consistente en un líquido inmiscible en agua, se dispersa en una solución concentrada del material de la cubierta hasta que se obtiene el tamaño de gota deseado. La mezcla resultante se atomiza en spray mediante un disco rotativo. Las microcápsulas se obtienen al deshidratarse las gotas cuando entran en contacto con las paredes calientes de la cámara de secado. Este método se usa normalmente en la industria química, farmacéutica y alimenticia.
- *centrifugado*: dos soluciones inmiscibles que contienen los materiales del núcleo y la cubierta se inyectan mediante dos eyectores y entran en contacto, solidificando la cubierta por enfriamiento o mediante un baño gelificante.

- *lecho fluidizado*: se usa para encapsular núcleos sólidos o líquidos absorbidos por materiales porosos suspendiéndolos mediante una inyección de aire y recubriéndolos con spray líquido. La cubierta protectora se solidifica posteriormente por evaporación del solvente o por enfriamiento.

1.1.2 Métodos químicos

Son los más adecuados para producir microcápsulas. Los procesos se basan en la coacervación y la polimerización in situ e interfacial.

- *coacervación*: consiste en un proceso coloidal en el que el material del núcleo se dispersa en una solución polimérica. Posteriormente la mezcla se suspende en una fase acuosa que contiene agentes surfactantes. La coacervación puede ser simple o compleja dependiendo del número de coloides utilizados. Como ejemplo práctico, la encapsulación de ceras de parafina mediante coacervación compleja da como resultado materiales con un alto calor específico de 170-220 kJ/kg usados como almacenamiento de energía solar. El principal problema de este método de encapsulado es la escalabilidad del laboratorio a la industria.
- *polimerización interfacial*: consiste en la mezcla de dos líquidos inmiscibles, tales como agua y solventes orgánicos, añadiéndoles intermediarios orgánicos o reactantes que reaccionan con la mezcla dando lugar a sólidos precondensados. Como resultado se obtienen las microcápsulas con la mejor calidad en términos de difusión térmica y resistencia de su cubierta protectora en rangos de 5 a 100 μm . A partir de resinas intermedias y monómeros pueden obtenerse polímeros tales como poliamidas, poliéster, poliuretano, poliurea y poliestireno.
- *polimerización in situ*: es muy similar a la polimerización interfacial pero sin usar reactantes.⁵

1.2 Técnicas de electrodeposición

La electrodeposición de materiales compuestos consiste en la incorporación de las partículas (de cerámicos, polímeros o metales) dispersas en el baño electrolítico durante la deposición del metal en el cátodo.

Esta técnica permite hacer recubrimientos de forma continua y en condiciones estándar sin necesidad de altas presiones ni temperaturas, obteniéndose muestras uniformes en forma y distribución de partículas incluso en caso de geometrías complejas, reduciéndose los residuos producidos y la contaminación de las muestras y consiguiéndose materiales con gradientes de propiedades.

Existen varias variables, interrelacionadas entre sí, a controlar durante el proceso:

-Hidrodinámica: el baño electrolítico debe estar en continua agitación para mantener las partículas en suspensión y transportarlas hasta la superficie del cátodo para su deposición en el recubrimiento.

Para la electrodeposición se usa una configuración de ánodo paralelo debido a su simplicidad y a la uniformidad de la densidad de corriente eléctrica conseguida.

El incremento del flujo aumenta el ratio de deposición, aunque si la agitación es demasiado intensa, el tiempo de permanencia de las partículas en el cátodo no es suficiente para su atrapamiento y son arrastradas de nuevo al baño.

Para conseguir la agitación adecuada se monta una T de PFTE al final del cátodo cilíndrico rotativo (RCC). Para incrementar la eficacia de la deposición, es necesario mantener el baño electrolítico en régimen turbulento, es decir, con valores del número de Reynolds entre 100 y 200. De este modo, se ve que para una velocidad de rotación de 300 rpm:

$$Re = \frac{\omega \left(\frac{D}{2} \right)^2}{\nu} = \frac{\frac{2\pi}{60} 300 \cdot 2.3 \cdot 10^{-3}}{10^{-6}} = 166.19 \rightarrow \text{FLUJO TURBULENTO} \quad (2.1)$$

Donde, Re es el número de Reynolds (adimensional), ω es la velocidad de rotación (300 rad/s), D diámetro del cilindro ($4.6 \cdot 10^{-3}$ m) y ν es la viscosidad cinemática (10^{-6} m²/s en el caso del agua).

-Densidad de corriente: determina el tiempo necesario para conseguir el grosor de recubrimiento necesario y afecta al ratio de partículas depositadas. Si la densidad de corriente es demasiado elevada, se acelera la deposición de los iones metálicos y se reduce la captura de partículas en la matriz, ya que éstas tienen mayor tamaño y peso que los iones. Por tanto, es necesario encontrar un equilibrio entre el ratio de partículas depositadas y el tiempo empleado en la electrodeposición.

En el caso de los recubrimientos de cobre y níquel, la densidad de corriente aplicada es de 2 A/dm² para el cobre y en el níquel puro 5 A/dm².

-Características de las partículas: el proceso depende de la composición, el tamaño, la densidad, la geometría y las propiedades de la superficie (carga superficial, uniformidad, adherencia...) de las partículas a depositar.

Las microcápsulas obtenidas en nuestro experimento tienen un tamaño medio de 22 μ m y las partículas de PS sólido 4 μ m.

-Composición del baño: viene determinado por el tipo y la concentración de electrolito, el pH (debido a la fragilización que provoca el hidrógeno al quedar atrapado en los recubrimientos), la concentración de partículas en suspensión (debido a los riesgos de sedimentación para valores elevados), la temperatura y la presencia de aditivos (como por ejemplo surfactantes).⁶

Capítulo 2: Trabajo experimental

2.1 Síntesis de las partículas

2.1.1 Preparado de las microcápsulas rellenas de agua

Se obtuvieron mediante la mezcla de tres lotes iguales compuestos a su vez por combinaciones de tres submezclas distintas cada uno, llamadas A, B y C. Éstas consisten en:

- 100 ml de una solución de gelatina en agua al 4 % en peso (submezcla A), mezclada a 40 °C con un agitador magnético
- 140 ml de una solución de poliestireno en diclorometano al 5 % en peso (submezcla B), mezclada a temperatura ambiente con un agitador magnético para evitar la evaporación del diclorometano
- 500 ml de una solución de gelatina en agua al 1 % en peso (submezcla C), mezclada a 40 °C con un agitador magnético

La emulsificación de las microcápsulas conlleva una serie de pasos. Primero, se añade la submezcla A a la submezcla B mientras se agita vigorosamente con un agitador de laboratorio por aire comprimido, llamado *Ultra-Turrax*, a 8000 rpm durante 15 minutos a temperatura ambiente, obteniéndose de esta forma la mezcla D.

A continuación, la mezcla D se añade a la submezcla C mientras ésta se agita vigorosamente con otro *Ultra-Turrax* a 8000 rpm durante 1 minuto a una temperatura de 16 °C aproximadamente, y de esta forma se disminuye el tamaño de partícula obtenido. De este proceso se obtiene la mezcla E.



Figura 2.1 Ultra-Turrax utilizado durante la emulsificación de las microcápsulas y las partículas sólidas de poliestireno

Mientras tanto, otro baño de submezcla C se va agitando con una paleta agitadora a 1500 °C en un recipiente de doble pared para mantener una temperatura constante de 15 °C mediante un baño termostato. Una vez esté lista la mezcla E, se añade inmediatamente a esta submezcla C.



Figura 2.2 Paleta agitadora y recipiente de doble pared empleados durante la evaporación del diclorometano

Estos pasos se repiten tres veces para obtener los tres lotes. Cuando se tienen los tres lotes en el recipiente de doble pared, se mantienen agitándose con una paleta agitadora a 1500 rpm a 15 °C durante 20 minutos. La temperatura del proceso es un aspecto clave para controlar los tamaños de microcápsula obtenidos para que el resto de procesos y experimentos sean válidos.

Una vez han pasado los 20 minutos, se disminuye la velocidad de agitación hasta 250 rpm y se aumenta la temperatura hasta 30 °C.

A continuación, se va elevando la temperatura de la mezcla 5 °C cada 15 minutos para lograr la completa evaporación del diclorometano hasta alcanzarse los 50 °C.

La evaporación completa dura unas 16 horas, y es necesaria para evitar problemas de fragilidad una vez se formen los recubrimientos compuestos de matriz metálica y partículas embebidas.

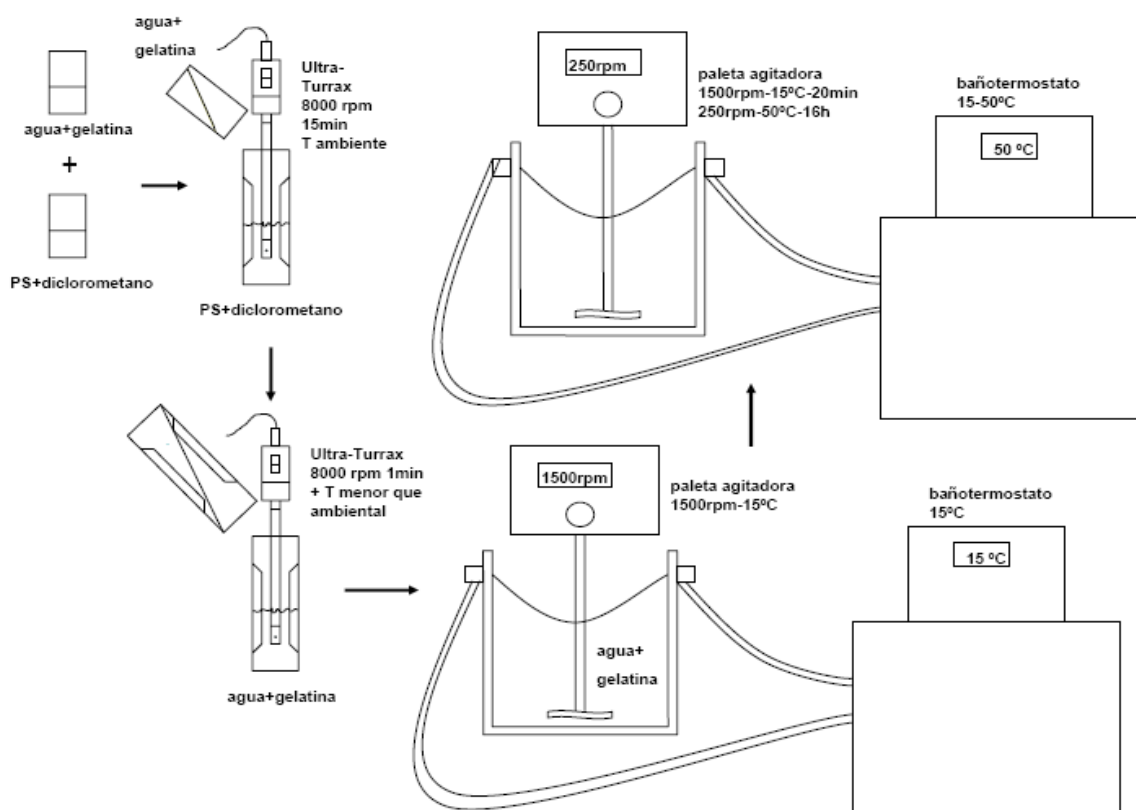


Figura 2.3 Esquema de la síntesis de las microcápsulas

Una vez obtenidas las microcápsulas, deben limpiarse para evitar contaminaciones con trazas de las muestras por presencia de diclorometano o de gelatina.

El lavado conlleva varios pasos y se dará por finalizado una vez se obtengan medidas de conductividad eléctrica en el agua resultante tras la centrifugación de alrededor de los 2 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Los pasos a seguir comienzan con la sedimentación de las microcápsulas mediante centrifugación a 10000 rpm durante 6 minutos usando una máquina centrifugadora (modelo *Hettich Zentrifugen Rotina 35*). A continuación se lavan agitándose con una paleta agitadora a 400 rpm durante unos 15-20 minutos en agua a 50 °C.



Figura 2.4 Centrifugadora usada para la sedimentación de las partículas durante su lavado

Después de cada lavado se mide la conductividad eléctrica del agua resultante tras la centrifugación para comprobar si las microcápsulas están completamente limpias ($\sigma_{\text{eléctrica}} \sim 2 \mu\text{S}/\text{cm}$). Los valores obtenidos fueron:

1^{er} lavado 525 $\mu\text{S}/\text{cm}$
2^o lavado 75.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$
3^{er} lavado 8.3 $\mu\text{S}/\text{cm}$
4^o lavado 6.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$
5^o lavado 4.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$
6^o lavado 3.3 $\mu\text{S}/\text{cm}$
7^o lavado 2.7 $\mu\text{S}/\text{cm}$

2.1.2 Preparado de las partículas sólidas de poliestireno

Se obtuvieron mezclando 3 lotes iguales compuestos a su vez por combinaciones de 3 submezclas diferentes A, B y C. Éstas consisten en:

- 400 ml de una solución de gelatina en agua al 1 % en peso (submezcla A), mezclada a 40 °C con un agitador magnético
- 300 ml de una solución de poliestireno en diclorometano al 6.7 % en peso (submezcla B), mezclada a temperatura ambiente con un agitador magnético para evitar la evaporación del diclorometano
- 600 ml de una solución de gelatina en agua al 1 % en peso (submezcla C), mezclada a 40 °C con un agitador magnético

La emulsificación de las partículas sólidas de poli-estireno conlleva una serie de pasos. Primero, se añade la submezcla A a la submezcla B mientras se agita vigorosamente con el agitador *Ultra-Turrax* a 20000 rpm durante 1 minuto a temperatura ambiente, obteniéndose de esta forma la mezcla D.

Mientras tanto, un baño de submezcla C se va agitando con una paleta agitadora a 1500 rpm en un recipiente de doble pared para mantener una temperatura constante de 15 °C mediante un

baño termostato. Una vez esté lista la mezcla D, se añade inmediatamente a esta submezcla C.

Estos pasos se repiten tres veces para obtener los tres lotes. Cuando se tienen los tres lotes en el recipiente de doble pared, se mantienen agitando con una paleta agitadora a 1500 rpm a 30 °C durante 30 minutos. En este caso, a diferencia de las microcápsulas, la temperatura no es un aspecto crítico para controlar el tamaño de partícula, por lo que no hace falta que esté por debajo de la temperatura ambiental.

Una vez han pasado los 30 minutos, se disminuye la velocidad de agitación hasta 250 rpm y se aumenta la temperatura 5 °C cada 15 minutos hasta alcanzarse los 50 °C para lograr la evaporación completa del diclorometano. La evaporación completa dura unas 16 horas, como en el caso de las microcápsulas.

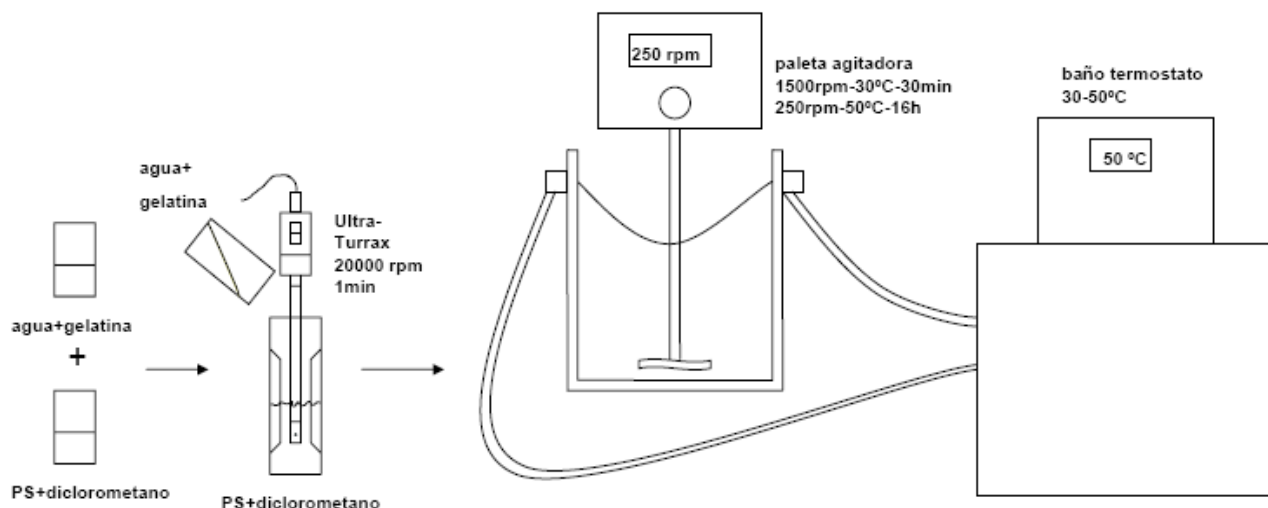


Figura 2.5 Esquema de la síntesis de partículas de poliestireno

Una vez obtenidas las partículas de PS, deben limpiarse del mismo modo que se hizo con las microcápsulas. Los valores de conductividad eléctrica obtenidos tras cada lavado fueron:

1^{er} lavado 1143 $\mu\text{S/cm}$
 2^o lavado 92 $\mu\text{S/cm}$
 3^{er} lavado 5.7 $\mu\text{S/cm}$
 4^o lavado 2.5 $\mu\text{S/cm}$
 5^o lavado 2.4 $\mu\text{S/cm}$
 6^o lavado 1.9 $\mu\text{S/cm}$

2.1.3 Medida del tamaño de partícula mediante difracción de láser

La técnica de difracción láser se basa en el principio de que las partículas, al pasar a través de un rayo láser, difractan la luz con un ángulo inversamente proporcional a su tamaño y una intensidad directamente proporcional a su tamaño. A medida que disminuye el tamaño de partícula, el ángulo difractado aumenta logarítmicamente, mientras que la intensidad de la luz difractada disminuye. Esto es, una partícula de gran tamaño difractará la luz con gran intensidad y ángulos pequeños.

Un equipo de difracción láser consiste en:

- Un láser capaz de producir una fuente de luz intensa con longitud de onda fija.
- Un sistema de tratamiento de muestras que asegure que las partículas dispersas pasan a través del rayo láser de forma homogénea consiguiendo resultados reproducibles.
- Varios detectores que miden el patrón de luz producido en un amplio rango de ángulos.

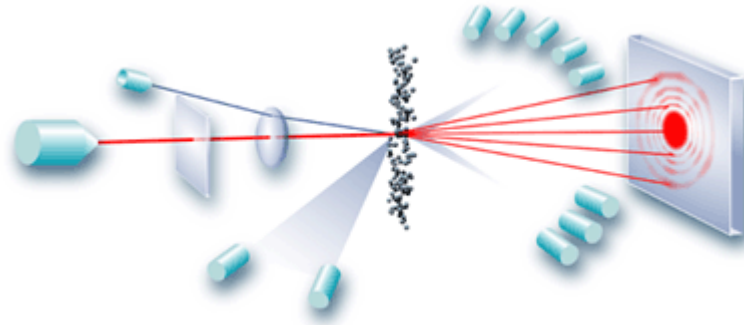


Figura 2.6 Esquema de la difracción láser

El rango de tamaños medible está comprendido entre los 0.02 y los 130 μm . Una secuencia de valores logarítmicos consigue medir pequeños ángulos cuando los detectores están agrupados. Si los ángulos son grandes, los detectores se separan.

En difracción láser, las distribuciones de las medidas de las partículas se calculan comparando el patrón de difractados de una muestra con un modelo óptico adecuado usando métodos matemáticos. Se suelen usar dos modelos: la aproximación de Fraunhofer, más simple y sólo produce medidas exactas midiendo partículas por encima de las 50 μm y la teoría de Mie, más exacto para medidas de partículas de menor tamaño.

En nuestro caso las medidas se basaron en la teoría de Mie, que a su vez se basa en las ecuaciones del campo electromagnético de Maxwell para dar las distribuciones de tamaño de las partículas de forma exacta. Este modelo tiene varios supuestos a la hora de realizar las medidas para facilitar los cálculos:

- Las partículas estudiadas tienen geometría esférica, por lo que el valor obtenido es el diámetro de la esfera equivalente
- La suspensión de partículas está diluida, de esta forma la luz difractada se mide antes de volver a difractarse con otras partículas
- Las propiedades ópticas de las partículas y del medio son conocidas
- Las partículas son homogéneas

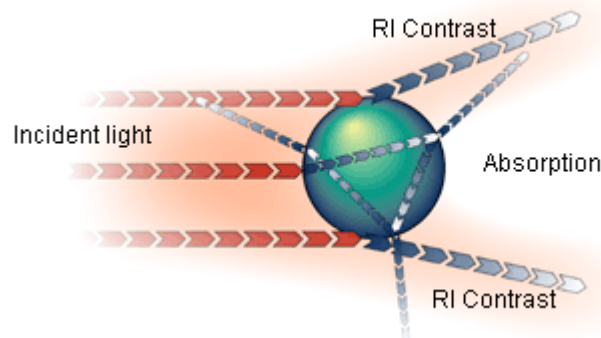


Figura 2.7 Interacción partícula-luz incidente

La teoría de Mie predice la respuesta de la difracción primaria, observada en la superficie de la partícula, mediante la diferencia del índice refractivo entre la partícula y el medio dispersivo. También predice cómo afecta la absorción de luz de la propia partícula a la difracción secundaria, siendo este efecto especialmente importante en el caso de partículas con diámetros mayores de 50 μm y transparentes.⁷

Las medidas de las distribuciones de tamaño de partícula se realizaron con el equipo *Mastersizer Malvern Instruments* que se muestra en la figura 2.8.



Figura 2.8 Equipo Mastersizer para la medida de las partículas obtenidas

2.2 Síntesis de recubrimientos compuestos

2.2.1 Preparado de los recubrimientos

Los recubrimientos compuestos se realizaron formando una matriz metálica de cobre o de níquel con partículas embebidas en su interior mediante el proceso de electro deposición. Las muestras se analizaron posteriormente para el estudio de su comportamiento térmico y sus consecuentes dilataciones.

2.2.2 Pretratamiento de las muestras

Antes de llevar a cabo la electrodeposición, se realizó el tratamiento previo de los substratos, consistentes en cilindros huecos de aluminio, para obtener unos recubrimientos adecuados.

El pretratamiento consistió en varios pasos:

- lijado de la superficie y extremos del cilindro para hacer sus extremos paralelos e incrementar su adherencia
- desengrasado con acetona, frotando con papel y aclarando con agua
- pintado con laca aislante *Nolan* formando partes activas de aproximadamente 1 cm cada una
- desengrasado en una solución alcalina con una concentración de 50 g/l a 80 °C durante 1 minuto
- aclarado con agua
- lavado con una solución de ácido sulfúrico al 10 % de volumen
- aclarado con agua

Como último paso antes de la electrodeposición, se añadió una T de plástico al final del cátodo cilíndrico rotativo para incrementar la agitación del baño y el ratio de partículas atrapadas.

2.2.3 Electrodeposición de los recubrimientos de cobre

El electrolito de cobre consistió en 200 g/l de sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) y 100 g/l de ácido sulfúrico (H_2SO_4).

El proceso se llevó a cabo a temperatura ambiente, con una densidad de corriente de 2 A/dm² y a una velocidad de rotación de 300 rpm.

La duración de la electrodeposición depende del espesor del recubrimiento deseado. El crecimiento estándar del cobre II es $0.221 \mu\text{m}/\text{min}$ para una densidad de corriente de $1 \text{ A}/\text{dm}^2$. De este modo, para $2 \text{ A}/\text{dm}^2$ será de $0.442 \mu\text{m}/\text{min}$. Teniendo en cuenta que el espesor de las muestras debe ser $100 \mu\text{m}$ y aplicando las ecuaciones de Faraday, se obtuvo un tiempo de:

$$S_{\text{cilindroAl}} = \pi Dh = \pi \cdot 4.6 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2} = 1.445 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 = 1.445 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^2 \quad (2.1)$$

$$2 \text{ A}/\text{dm}^2 = \frac{I}{S} = \frac{I}{1.445 \cdot 10^{-2}} \longrightarrow I = 28.9 \text{ mA} \quad (2.2)$$

$$t_{100 \mu\text{m}} = \frac{100 \mu\text{m}}{0.442 \mu\text{m}/\text{min}} = 226.24 \text{ min} \cong 3 \text{ h } 46 \text{ min} \quad (2.3)$$

2.2.4 Electrodeposición de los recubrimientos de níquel

Inicialmente se usó un baño Watts formado por 300 g/l de sulfato de níquel hexa-hidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 40 g/l de cloruro de níquel hexahidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y 40 g/l de ácido bórico (H_3BO_3) a los que se añadió $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ de surfactante CTAHS (cetil trimetil amonio hidrógeno sulfato). La misión del surfactante es reducir la incorporación de hidrógeno a los recubrimientos evitando la consecuente fragilización.

Sin embargo, las muestras conseguidas con este primer baño Watts no fueron satisfactorias debido a su acabado en forma de escamas a causa de la alta concentración de tensiones en el recubrimiento.

Para mejorar estas muestras defectuosas se probó con otro baño de distinta composición, compuesto por 1M de $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 30 g/l de ácido bórico (H_3BO_3) con un pH de la mezcla de valor 3. Las muestras obtenidas esta vez sí fueron adecuadas para los siguientes estudios, con buen acabado superficial, uniformidad a lo largo de todo el recubrimiento, sin escamas ni fragilización por absorción de hidrógeno aunque no se utilizó ningún tipo de surfactante para evitarlo.

Para la obtención de los recubrimientos de níquel se usó un recipiente de doble pared y un baño termostático para mantener una temperatura de 55°C . La velocidad de rotación del cátodo cilíndrico fue 300 rpm igual que en el caso del cobre y la densidad de corriente utilizada $2 \text{ A}/\text{dm}^2$, salvo en el caso de níquel puro que fue $5 \text{ A}/\text{dm}^2$.



Figura 2.9 Máquina rotativa, fuente de corriente y baño termostato empleados

El tiempo empleado en la electrodeposición depende del espesor del recubrimiento deseado. Teniendo en cuenta que el crecimiento estándar del níquel II es $0.205 \mu\text{m}/\text{min}$ con una densidad de corriente de $1 \text{ A}/\text{dm}^2$, en nuestro caso al aplicar $2 \text{ A}/\text{dm}^2$ el crecimiento será $0.410 \mu\text{m}/\text{min}$ y al aplicar $5 \text{ A}/\text{dm}^2$ para el níquel puro $1.025 \mu\text{m}/\text{min}$.

A la hora de calcular los tiempos para la deposición se usan igualmente las ecuaciones de Faraday:

$$S_{\text{cilindroAl}} = \pi Dh = \pi \cdot 4.6 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2} = 1.445 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 = 1.445 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^2 \quad (2.4)$$

$$\text{Recubrimiento de níquel puro: } 5 \text{ A}/\text{dm}^2 = \frac{I}{S} = \frac{1}{1.445 \cdot 10^{-2}} \rightarrow I = 72.3 \text{ mA} \quad (2.5)$$

$$t_{100 \mu\text{m}} = \frac{100 \mu\text{m}}{1.025 \mu\text{m}/\text{min}} = 97.56 \text{ min} \cong 1 \text{ h } 38 \text{ min} \quad (2.6)$$

$$\text{Recubrimiento de níquel con partículas: } 2 \text{ A}/\text{dm}^2 = \frac{I}{S} = \frac{I}{1.445 \cdot 10^{-2}} \rightarrow I = 28.9 \text{ mA} \quad (2.7)$$

$$t_{100 \mu\text{m}} = \frac{100 \mu\text{m}}{0.410 \mu\text{m}/\text{min}} = 243.9 \text{ min} \cong 4 \text{ h } 4 \text{ min} \quad (2.8)$$

2.2.5 Tratamiento posterior de las muestras

Una vez obtenidos los recubrimientos, se lijaron los extremos de forma que las bases del cilindro fuesen completamente paralelas y los resultados de la termodilatometría fidedignos. Después del lijado, el sustrato de aluminio se disolvió quedándonos tan sólo el recubrimiento. Para ello se usó una solución 2M de hidróxido potásico (KOH) en agua a 75°C contenido en un recipiente de níquel para evitar la degradación del recipiente si este fuese de cristal. Como paso final, se procedió al lavado de las muestras con agua, etanol y finalmente se secaron evitando que quedase humedad en ellas.

2.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido mide el flujo de calor durante el cambio de fase de las partículas embebidas en la matriz metálica. Las medidas se realizan con el equipo DSC modulado Q2000 de TA Instruments.



Figura 2.10 Dilatómetro diferencial de barrido Q2000 de TA Instruments

La calorimetría diferencial de barrido puede ser de dos tipos:

- **Estática:** las muestras se calientan hasta alcanzar la temperatura seleccionada que se mantiene durante el resto del test. El resultado obtenido es el flujo de calor en función del tiempo.
- **Dinámica:** las muestras se calientan con un ratio constante hasta alcanzar la temperatura seleccionada. El resultado obtenido es el flujo de calor en función de la temperatura.

Las muestras y el material puro de referencia se colocaron en el interior de recipientes de aluminio cerrados con atmósfera inerte de helio.

El ratio de calentamiento aplicado durante los experimentos fue de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta alcanzar 550 °C en el primer ciclo y desde 40 °C a 550 °C en el segundo y tercer ciclos. Las temperaturas extremas (40 y 550 °C) se mantuvieron durante 3 minutos.

2.4 Termodilatometría (TD)

Este test muestra los cambios dimensionales producidos en las muestras cuando se les aplica calor a diferentes ratios de calentamiento. La expansión y contracción se mide en la dirección longitudinal del cilindro mediante el uso de un palpador en constante contacto con la muestra durante todo el proceso que ejerce una ligera presión sobre ésta (0.05 N).

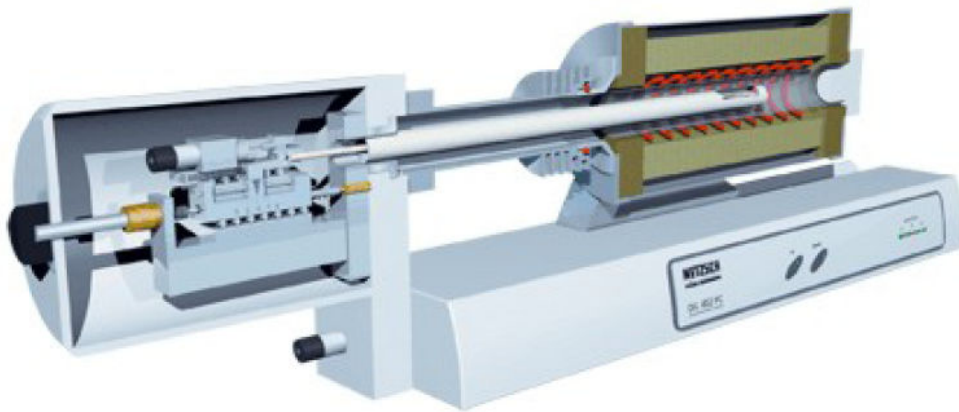


Figura 2.11 Dilatómetro horizontal

Para obtener las distintas medidas se utiliza un termodilatómetro vertical TMA Q400 de TA Instruments.



Figura 2.12 Dilatómetro TMA Q400 de TA Instruments

Durante la termodilatometría, se aplicaron dos tipos de ensayos con ciclos de calentamiento parciales o totales.

El primer ensayo consistió en la aplicación de tres ciclos de calentamiento completos: desde temperatura ambiente hasta 600°C en el primero, y desde 50 a 600 °C en el segundo y tercero.

El segundo ensayo consistió en la aplicación de tres ciclos parciales de calentamiento: desde temperatura ambiente hasta 200 °C en el primero, desde 50 °C hasta 400 °C en el segundo y desde 50 a 600 °C en el tercero.

En ambos casos, las temperaturas extremas alcanzadas al final o comienzo de cada ciclo (temperatura ambiente, 50, 200, 400 o 600 °C) se mantuvieron durante 2 minutos.

El ratio de calentamiento aplicado fue 3 °C/min y la atmósfera inerte de argón.

Los resultados se muestran en el capítulo 3 en dos tipos de gráficos diferentes:

- Mediante el programa de análisis *Universal Analysis 2000* de *TA Instruments* representando expansión en μm frente a temperatura en °C. Estos resultados no son completamente fidedignos ya que existen diferencias en las longitudes iniciales de las diferentes muestras y la expansión depende de estos valores previos.
- Mediante el programa Excel de Microsoft, representando la expansión en % frente a la temperatura en °C. Estos resultados son más fiables al no ser dependientes de la longitud inicial de las muestras.

Debe comentarse que durante los experimentos varias muestras se rompieron por lo que sus resultados no se muestran.

2.5 Caracterización de las microestructuras

Se observaron las secciones transversales de los recubrimientos antes y después de la termodilatometría en el microscopio óptico. Para ello se montaron en resina de secado rápido y se lijaron con alúmina y paños de distinto nivel de lijado hasta conseguir una superficie completamente especular.

La magnificación usada en todas las muestras fue de 32 aumentos y el espesor obtenido se indica en cada foto. Las figuras tras la dilatometría térmica se muestran más adelante en el capítulo 3.

Capítulo 3: Caracterización de las muestras y análisis de resultados

3.1 Caracterización de las muestras obtenidas

En la tabla adjunta aparecen los distintos recubrimientos obtenidos durante los experimentos, así como sus principales características de procesamiento, como temperatura de proceso, la densidad de corriente aplicada, la concentración de partículas en el electrolito, el contenido de carbono en peso y la fracción de volumen de partículas contenida en cada muestra.

Para el cálculo de la fracción de volumen de partículas en cada muestra se necesita conocer previamente el contenido en peso de carbono de las microcápsulas y de las partículas de PS, midiéndose unos contenidos del 41.77 % y 49.79 % respectivamente.

Tabla 3.1 Características y tipos de recubrimientos obtenidos

	metal recubrimiento	partículas	concentración partículas (g/l)	densidad corriente (A/dm ²)	temperatura (°C)	espesor muestras (μm)	contenido carbono (% peso)	fracción volumen (% vol)
Cuμcap100	cobre	microcápsulas	100	2	25	100	0.8608	8.15
Cuμcap200	cobre	microcápsulas	200	2	25	100	1.5978	15.26
Cuμcap300	cobre	microcápsulas	300	2	25	100	2.3814	22.93
CuPS100	cobre	partículas PS	100	2	25	100	0.9230	7.35
CuPS200	cobre	partículas PS	200	2	25	100	2.0479	16.46
CuPS300	cobre	partículas PS	300	2	25	100	2.2207	17.93
Cu puro	cobre	no tiene	0	2	25	100	0	0
Niμcap100	níquel	microcápsulas	100	2	55	100	0.5815	5.5
Niμcap200	níquel	microcápsulas	200	2	55	100	0.7559	7.16
Niμcap300	níquel	microcápsulas	300	2	55	100	0.9488	9.02
NiPS200	níquel	partículas PS	200	2	55	100	0.8213	6.54
NiPS300	níquel	partículas PS	300	2	55	100	1.0937	8.72
Ni puro	níquel	no tiene	0	5	55	100	0	0

3.1.1 Medida del tamaño de partícula

En nuestro caso, la distribución de tamaños de las microcápsulas se obtuvo mediante difracción láser con el equipo *Mastersizer Malvern Instruments* que se muestra en la figura 2.8.

El tamaño medio obtenido para el caso de las microcápsulas fue de alrededor de 22 μm. Se produjeron varios lotes de partículas hasta dar con el tamaño deseado. En experimentos anteriores se obtuvieron partículas del orden de los 50-60 μm de media, demasiado voluminosas para poder depositarse en los recubrimientos y con riesgo de formación de conglomerados.

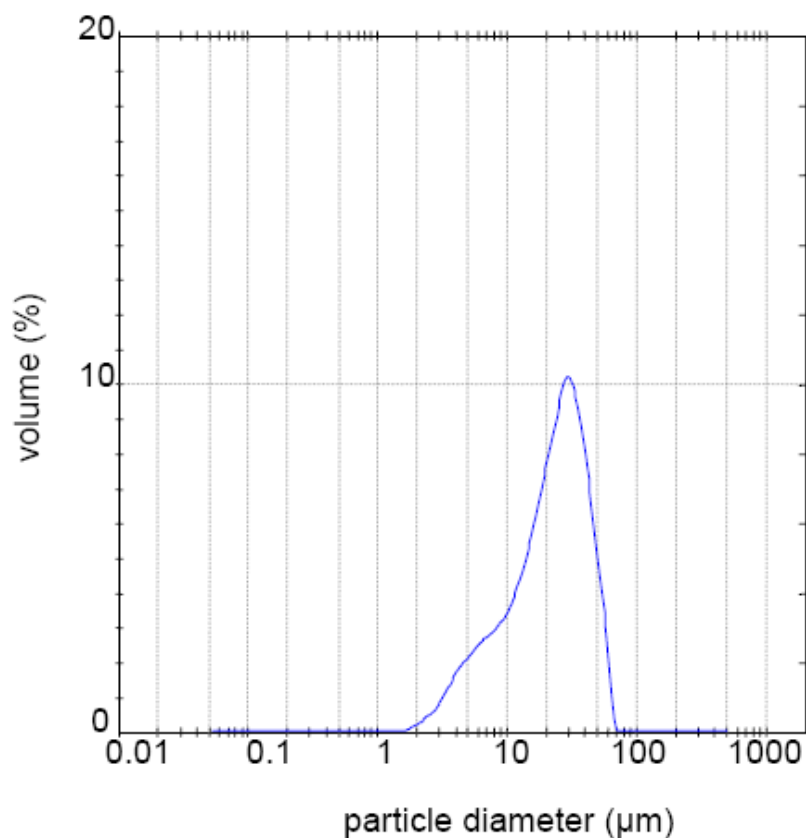


Figura 3.1 Distribución de los tamaños de las microcápsulas

El tamaño medio obtenido de las partículas de PS obtenidas ronda los 4 μm. En este caso no se tuvo que repetir el proceso, ya que se obtuvieron partículas de pequeño tamaño fácilmente.

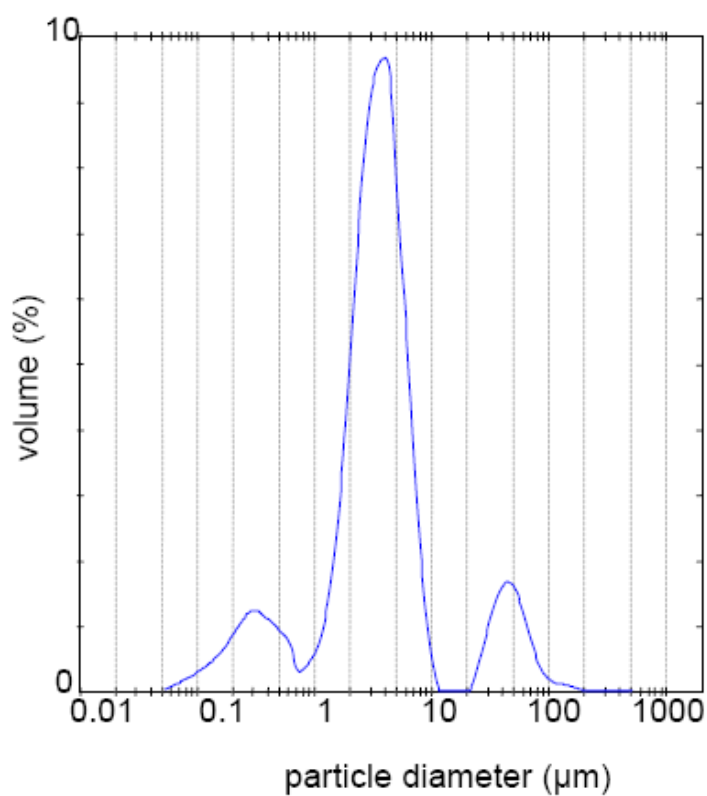


Figura 3.2 Distribución de los tamaños de las partículas de poliestireno

3.1.2 Análisis microestructural

A continuación se muestran las figuras con las microestructuras obtenidas tras la electrodeposición de los recubrimientos compuestos.

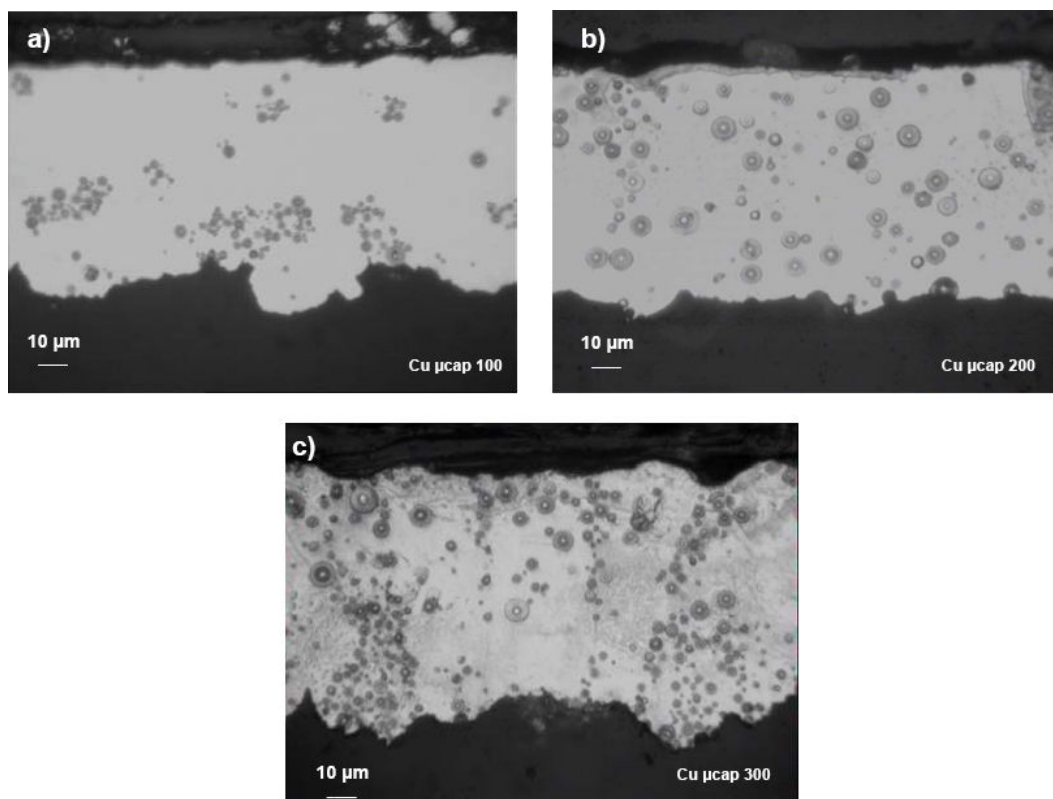


Figura 3.3 Recubrimientos de cobre con 100 g/l (a), 200 g/l (b) y 300 g/l (c) de microcápsulas respectivamente

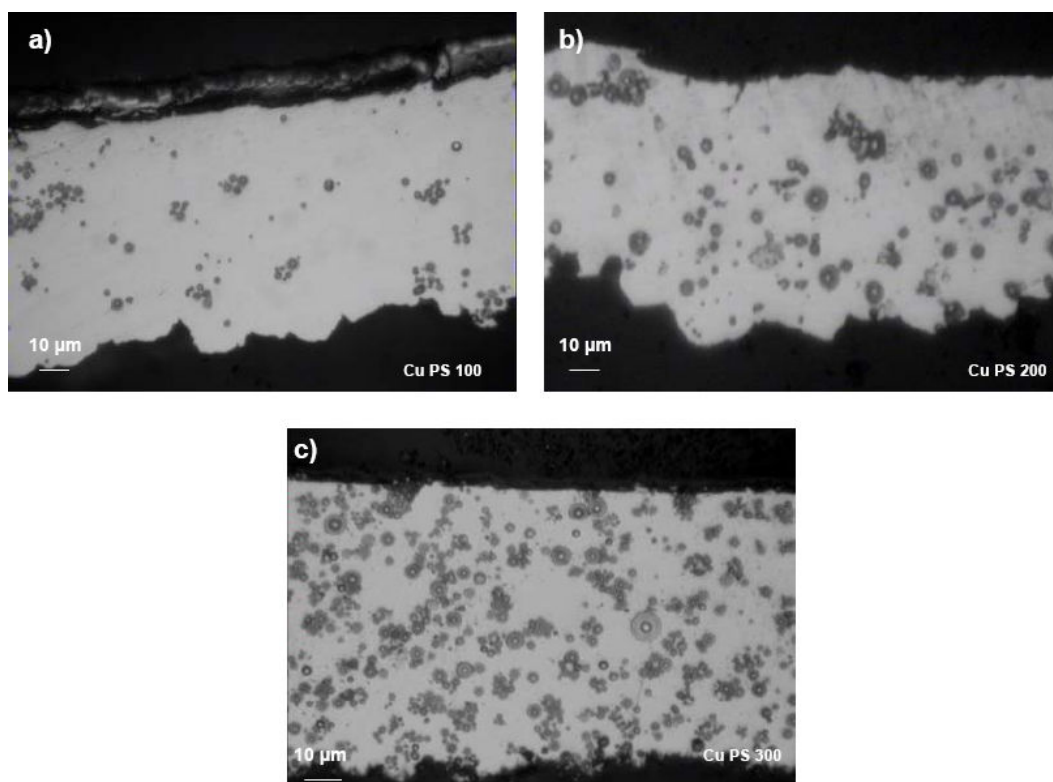


Figura 3.4 Recubrimientos de cobre con 100 g/l (a), 200 g/l (b) y 300 g/l (c) de partículas de PS respectivamente

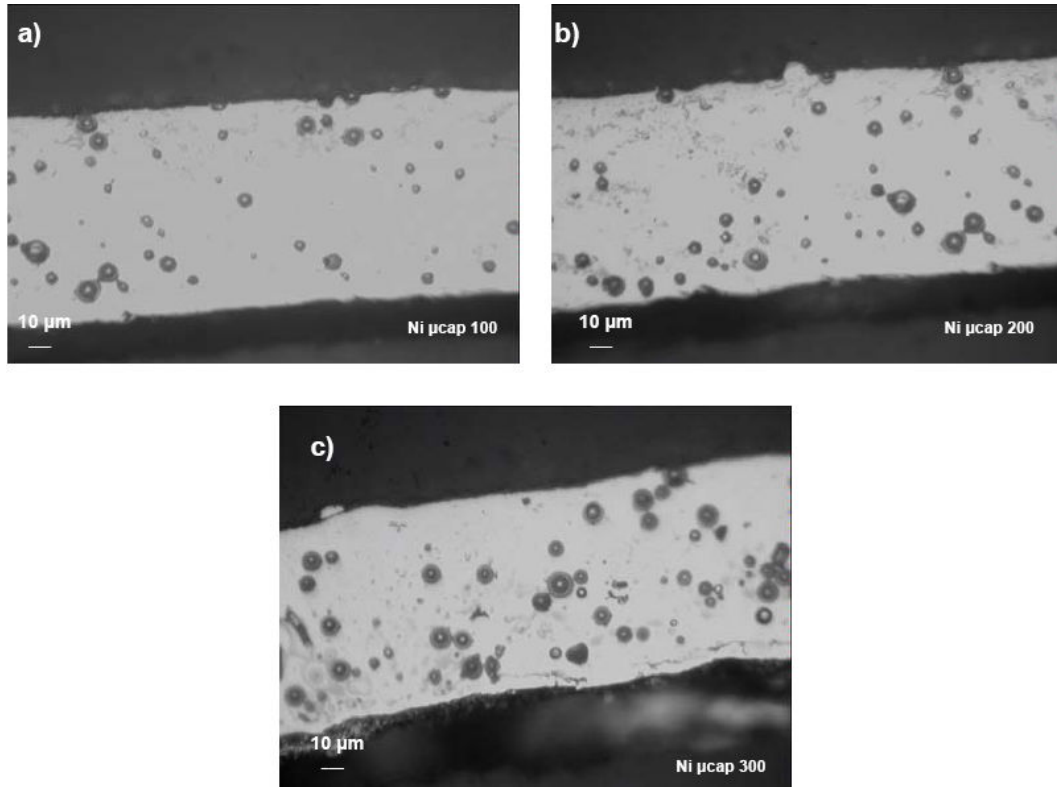


Figura 3.5 Recubrimientos de níquel con 100 g/l (a), 200 g/l (b) y 300 g/l de microcápsulas respectivamente

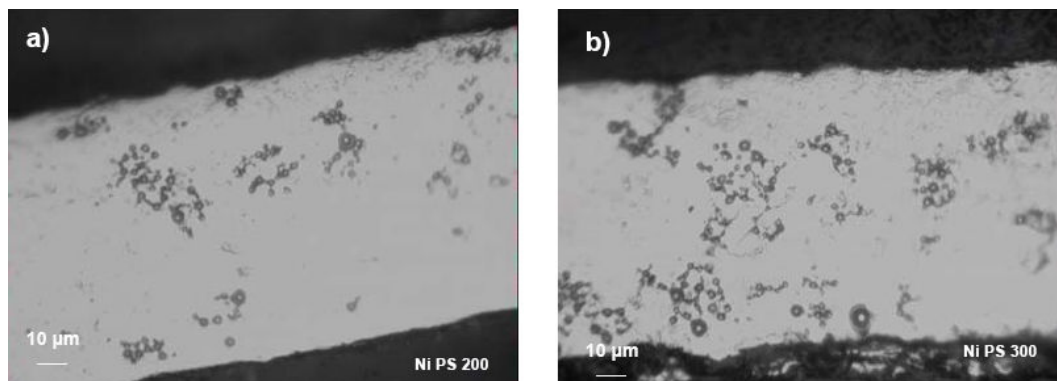


Figura 3.6 Recubrimientos de níquel con 100 g/l y 200 g/l de partículas de poliestireno respectivamente

Se aprecia como a medida que aumenta la concentración de partículas en los distintos baños lo hace también la cantidad de partículas embebidas en el recubrimiento como se esperaba.

También se observa que las muestras de níquel poseen menos partículas embebidas que las equivalentes de cobre como ya se preveía al observar el contenido en carbono de las muestras (ver tabla 3.1).

3.2 Resultados de la calorimetría diferencial de barrido y análisis

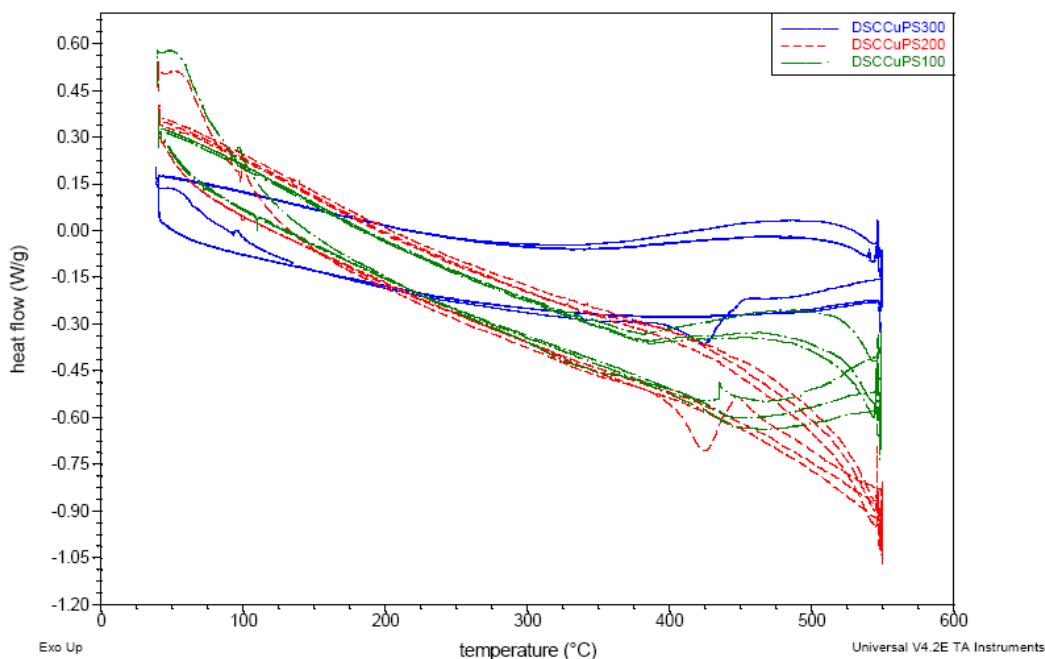


Figura 3.7 DSC completo para recubrimientos de cobre con 300 g/l (17.93 %vol), 200 g/l (16.46 %vol) y 100 g/l (7.35 %vol) de partículas de PS. Ratio calentamiento: 10 °C/min de 40 a 550 °C manteniendo las temperaturas extremas 3 minutos. Atmósfera inerte de helio

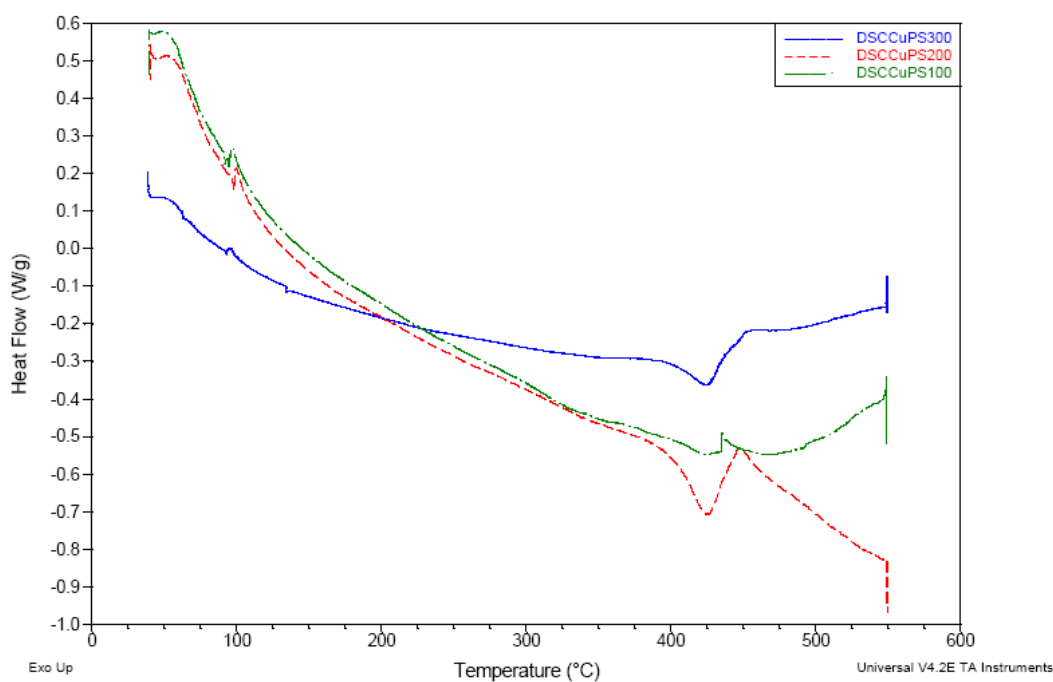


Figura 3.8 Comparativa del primer ciclo DSC de las tres muestras de cobre con partículas de PS

En el análisis del primer ciclo de calentamiento de las curvas DSC de los recubrimientos de cobre con partículas de poliestireno, se observan algunos picos relacionados con el cambio en la estructura del poliestireno (figura 3.8).

A 100 °C aparece un pequeño pico endotérmico tras alcanzar la temperatura de transición vítrea del PS. En condiciones estándar este valor ronda los 90 °C. Sin embargo, en los ensayos realizados se registró a mayores temperaturas debido al incremento de presión ejercido por la matriz metálica sobre las partículas durante el calentamiento. Este aumento de presión desplaza todas las temperaturas de transformación de los distintos materiales a valores superiores.

Desde la temperatura de transición vítrea hasta alcanzar la temperatura de degradación a 425 °C, las curvas muestran un comportamiento endotérmico debido a la reorganización de las cadenas poliméricas.

A 400 °C, las partículas de PS se degradan absorbiendo calor, coincidiendo con el valor teórico en condiciones estándar, 398.77 °C a los que se degrada el PS puro con un ratio de calentamiento de 10 °C/min. Esta coincidencia entre valores teóricos en condiciones estándar y valores experimentales a altas presiones se debe al reblandecimiento del cobre a 400 °C durante su recristalización con la consecuente reducción de presión y expansión de las partículas de PS.

La degradación del PS se da a través de varias reacciones: escisiones (reduciendo el peso del polímero), despolimerización (originándose monómeros), reacciones de transferencia intramolecular (dando dímeros, trímeros...) y reacciones de transferencia intermolecular que reducen el peso del polímero. Todos estos procesos van degradando el polímero, dando lugar a fragmentos de cadena corta e incrementándose el número de centros activos.⁸

Los productos obtenidos tras la degradación son básicamente monómeros de estirenos, benceno, tolueno, hidrocarburos ligeros, algunos dímeros (2,4-difenil-1-butano) y trímeros (2,4,6-trifenil-1-hexano) como productos volátiles y residuos condensados por encima de 430 °C.

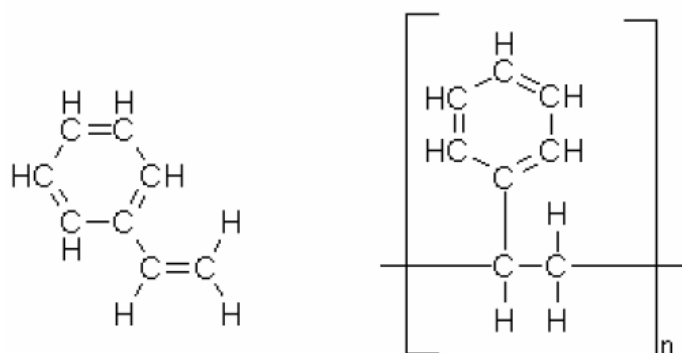


Figura 3.9 Estructuras del estireno y el poliestireno

La descomposición térmica del PS aumenta al incrementarse el ratio de calentamiento. Con bajos ratios de calentamiento, aparecen algunos productos con uniones reticuladas sobre los 400-500 °C; mientras que en el caso de ratios de calentamientos altos los productos volátiles no permanecen tiempo suficiente en la matriz como para condensar. Durante las dilatométrías, el ratio de calentamiento usado es 3 °C/min, lo que provoca la degradación del poli-estireno a 360 °C.⁹

Como resultado, los recubrimientos de cobre con partículas de PS experimentan su mayor expansión a partir de 360 °C. En el caso de los recubrimientos de níquel, el incremento en su expansión no comienza hasta los 400 °C debido al mayor módulo elástico del níquel (207 GPa) comparado con el cobre (115 GPa) y a la menor fracción en volumen de partículas en níquel.

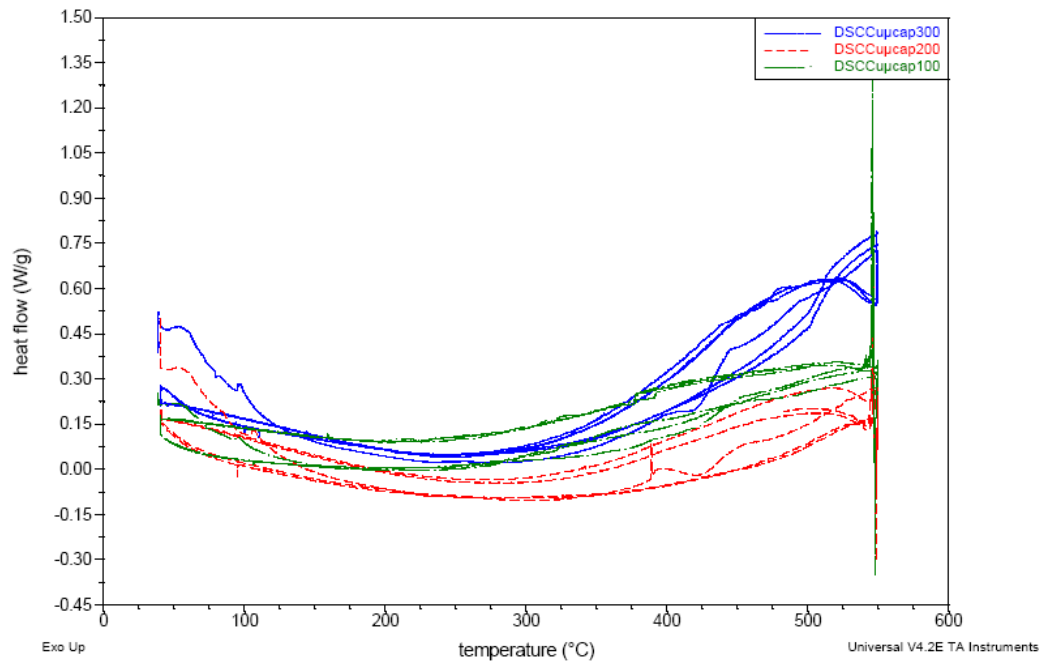


Figura 3.10 DSC completo para recubrimientos de cobre con 300 g/l (22.93 %vol), 200 g/l (15.26 %vol) y 100 g/l (8.15 %vol) de micro-cápsulas. Ratio calentamiento: 10 °C/min de 40 a 550 °C manteniendo las temperaturas extremas 3 minutos. Atmósfera inerte de helio

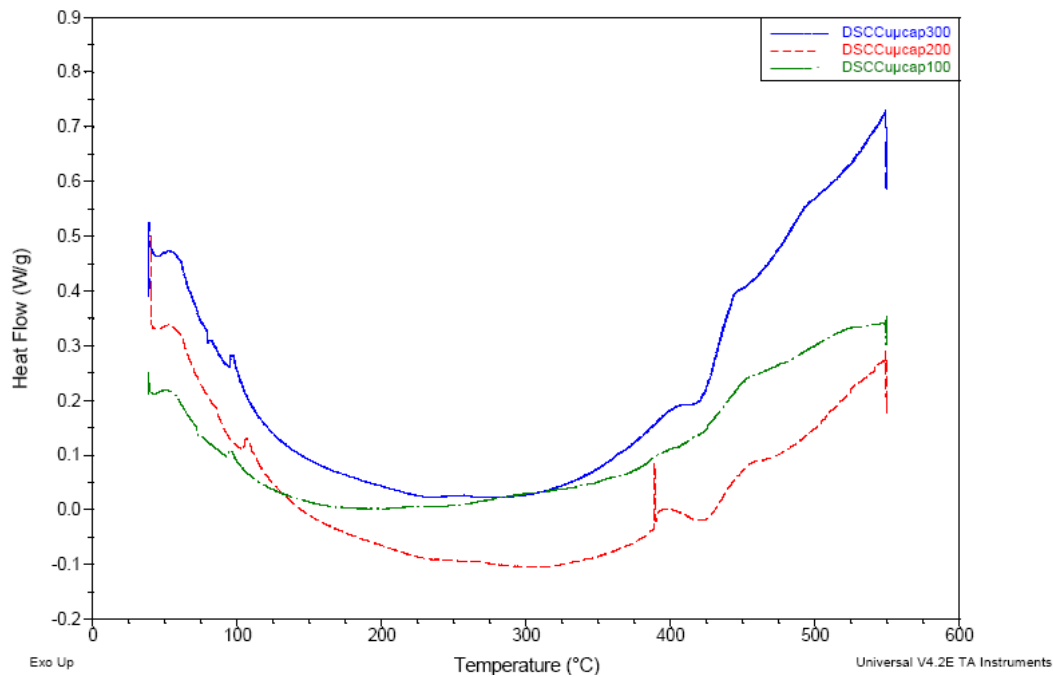


Figura 3.11 Comparativa del primer ciclo DSC de las tres muestras de cobre con micro-cápsulas

En el caso de los recubrimientos de cobre con microcápsulas, el agua contenida en ellas tiene una trayectoria de ebullición en lugar de un único punto a 100 °C. Sin embargo, aparece un pequeño pico exotérmico a 100 °C debido al inicio de la ebullición del agua y a la transición vítrea del polímero que forma la cubierta protectora.

En las curvas DSC se observa cómo el agua va evaporándose en pequeños volúmenes progresivamente entre los 200 y 400 °C, ya que la curva es prácticamente plana y endotérmica debido al cambio de fase del agua de líquido a vapor. Este fenómeno se debe a la trayectoria

de ebullición del agua antes comentado. Una vez finalizada la evaporación, el proceso comienza a ser exotérmico.

Como resultado final, se ha comprobado que los recubrimientos compuestos de matriz metálica conteniendo microcápsulas experimentan su mayor expansión térmica a partir de los 375 °C.

3.3 Resultados de la termodilatometría y análisis

3.3.1 Recubrimientos de cobre

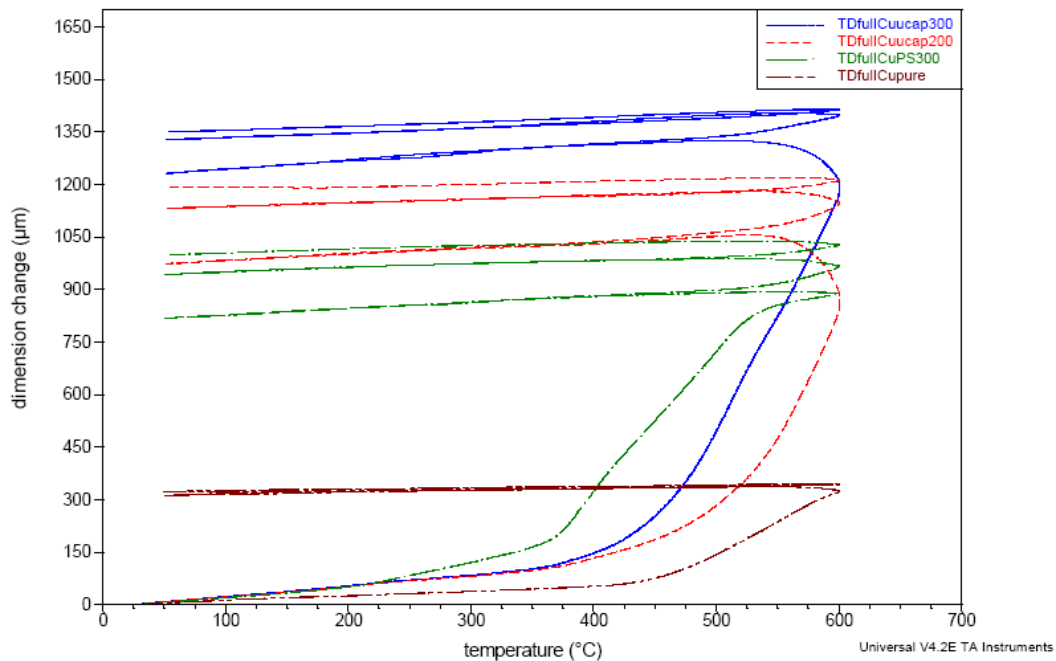


Figura 3.12 Dilatometría de ciclos de calentamiento completos de los recubrimientos de cobre con 300 g/l (22.93 %vol), 200 g/l (15.26 %vol) de micro-cápsulas y 300 g/l (17.93 %vol) de partículas de PS y cobre puro. Características: ratio de calentamiento 3 °C/min desde temperatura ambiente hasta 600 °C en el primer ciclo y desde 50 a 600 °C en el segundo y tercero manteniendo las temperaturas extremas (50 y 600 °C) durante 2 minutos (sotérmico). Atmósfera inerte de argon. Longitudes iniciales: Cuucap300 (16.3197 mm), Cuucap200 (15.3757 mm), CuPS300 (14.0943 mm) y Cupuro (12.42 mm)

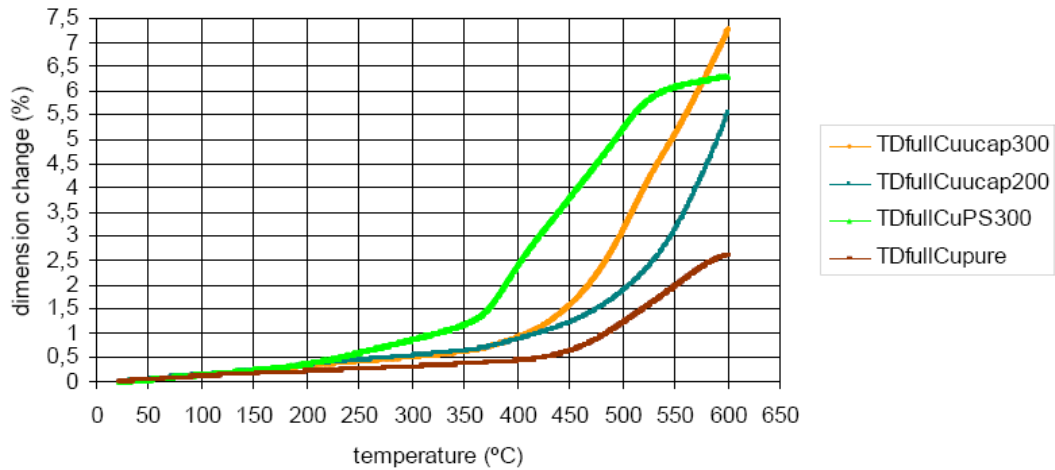
Durante el primer ciclo térmico de las muestras de cobre, se aprecia una expansión cuasilinear en las muestras de cobre puro y en las de cobre con microcápsulas hasta alcanzar los 375 °C, predominando la deformación elástica, detectable gracias a su comportamiento lineal mientras que la deformación plástica se detecta por el cambio en la pendiente de la curva.

A temperaturas superiores, la deformación es principalmente plástica, con un incremento acusado en las pendientes de las curvas. En el caso del cobre, se debe principalmente al inicio de la recrystalización, fenómeno que se da a unos 400-425 °C.

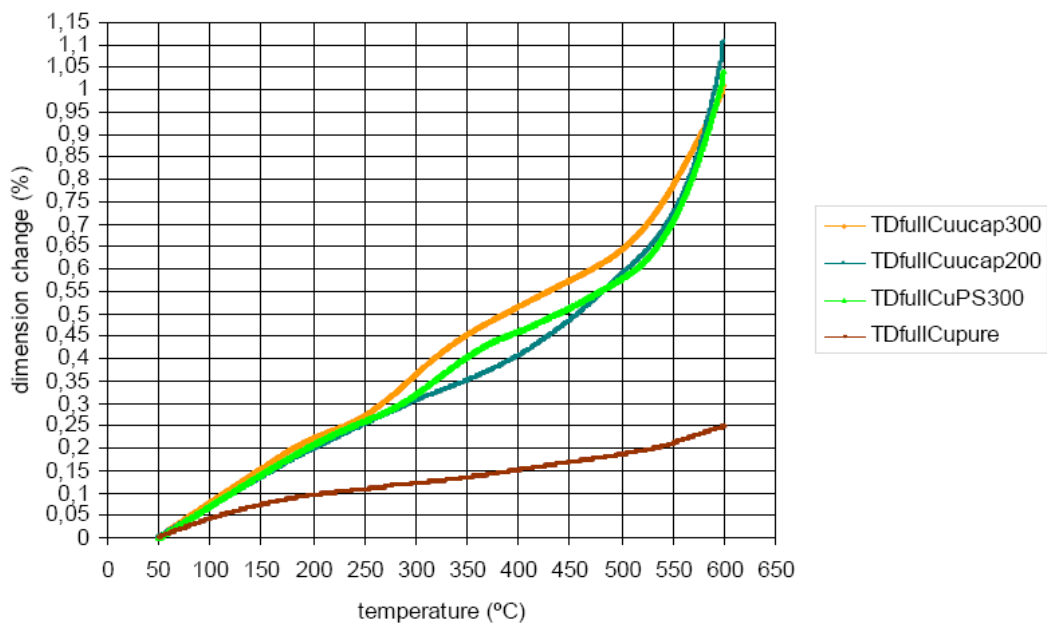
En el caso de recubrimientos con partículas de PS, la deformación plástica comienza a 200 °C debido al mayor coeficiente de expansión térmica del PS comparado con el del agua. A 375 °C se produce un incremento acusado de la deformación plástica.

Durante el segundo ciclo, la deformación es predominantemente plástica y pasa del 1% como puede verse en la figura 3.13b.

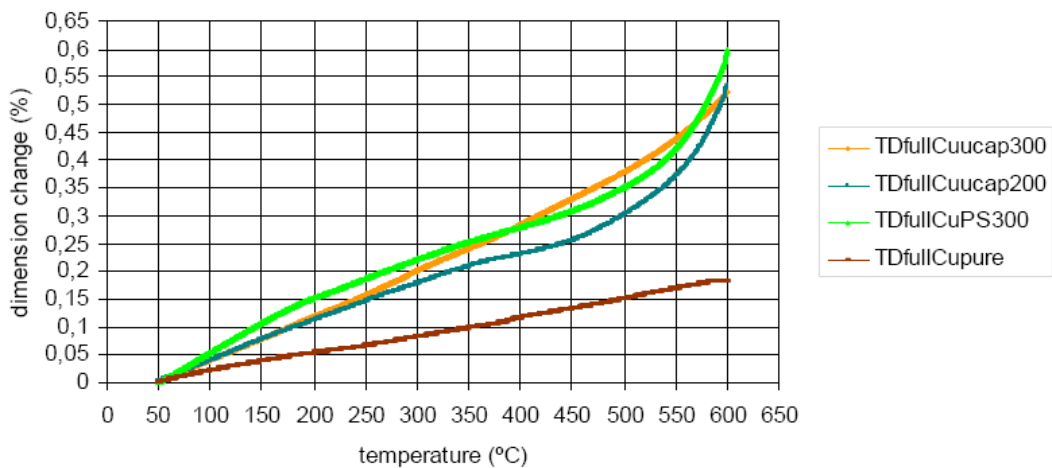
Comparando las figuras 3.12 y 3.13a, se comprueba cómo no existe correspondencia directa entre la expansión medida en µm y el alargamiento en % como se comentó con anterioridad.



a)



b)



c)

Figuras 3.13 a,b,c Comparativa del cambio dimensional en porcentaje durante el primer (a), segundo (b) y tercer (c) ciclos entre los recubrimientos de cobre con 300 g/l (22.93 %vol) y 200 g/l (15.26 %vol) de micro-cápsulas, 300 g/l (17.93 %vol) de partículas de PS y cobre puro

En el caso del ensayo con ciclos completos para los recubrimientos de cobre, la expansión térmica depende de qué ciclo se esté llevando a cabo, ya que en el primero se produce una

gran deformación plástica. Debido a ésta, en los ciclos segundo y tercero, las microcápsulas y las partículas de PS pueden expandirse causando una deformación plástica muy pequeña.

En el primer ciclo de calentamiento (figura 3.13a), las pendientes de las curvas en los diferentes rangos de temperaturas guardan relación con el coeficiente de expansión térmica según la ecuación:

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \alpha \Delta T \rightarrow \alpha = \frac{\Delta l}{l_0 \cdot \Delta T} \quad (3.1)$$

En la tabla 3.2 se muestran los diferentes coeficientes de expansión térmica según los rangos de temperatura. Para conseguir medidas más exactas y evaluar el posible uso de las muestras como termoaduadores se toman medidas en intervalos de temperaturas de 25 °C.

Tabla 3.2 Coeficientes de expansión térmica de las muestras de cobre a distintos intervalos de temperaturas

intervalo de temperatura (°C)	coeficiente de expansión térmica α (°C ⁻¹ ·10 ⁻⁶)			
	Cuucap300 (22.93%vol)	Cuucap200 (15.26%vol)	CuPS300 (17.93 %vol)	Cu puro
25-50	18.19	17.85	17.35	13.06
50-75	19.30	18.97	18.36	12.36
75-100	17.25	17.54	18.26	13.65
100-125	18.06	17.76	19.16	13.19
125-150	16.81	16.04	19.92	9.52
150-175	19.60	20.03	21.79	7.77
175-200	20.65	21.95	19.08	9.06
200-225	20.71	24.02	38.36	10.41
225-250	18.87	20.18	53.45	10.14
250-275	16.67	15.64	51.94	8.69
275-300	18.07	18.31	53.93	9.90
300-325	20.24	20.56	57.25	10.98
325-350	24.09	22.05	66.84	11.40
350-375	41.48	32.56	137.39	13.00
375-400	68.21	55.95	321.19	13.18
400-425	97.97	62.20	300.63	23.78
425-450	159.73	73.44	270.50	53.21
450-475	236.04	100.88	272.93	91.37
475-500	350.25	145.05	285.97	129.83
500-525	425.01	196.23	254.34	146.47
525-550	377.29	284.14	116.43	154.74
550-575	397.77	418.76	49.92	155.62
575-600	508.99	514.22	44.51	122.19

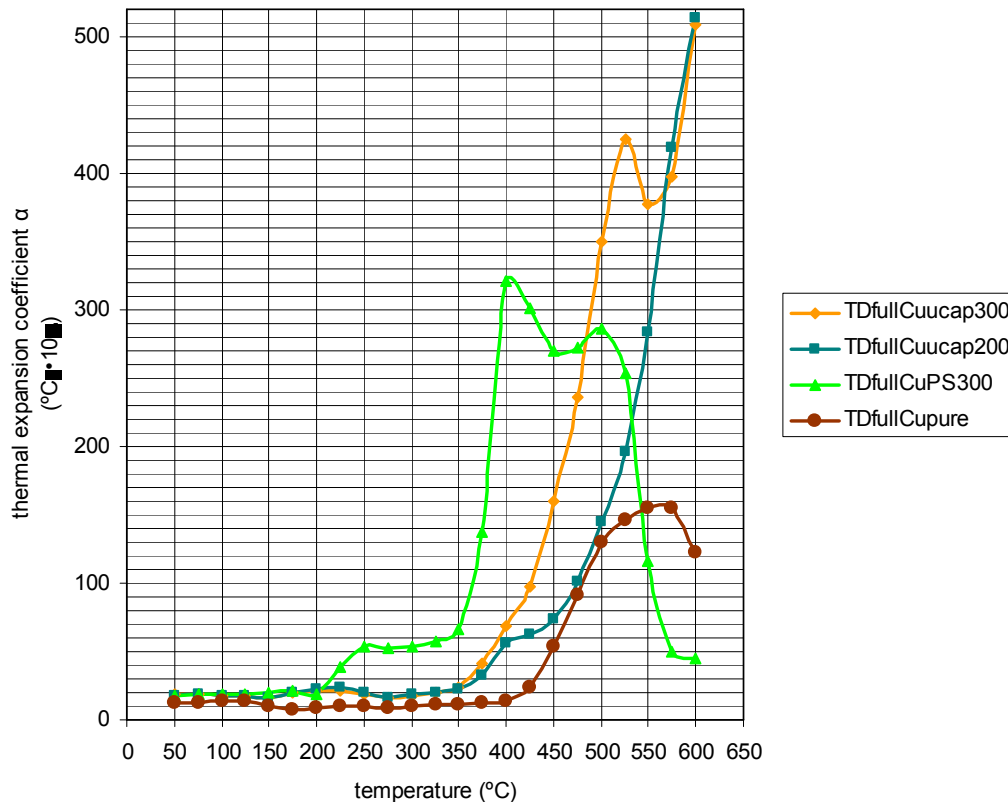


Figura 3.14 Variación de los coeficientes de expansión térmica de los recubrimientos de cobre con la temperatura

Al estudiar las variaciones del coeficiente de dilatación térmica con la temperatura, reflejadas en la Tabla 3.2 y en la Figura 3.14 se llega a varias conclusiones relacionadas con la aplicabilidad de los recubrimientos compuestos como termoadectores.

1) CICLOS COMPLETOS DE CALENTAMIENTO

1-a) Recubrimientos de cobre con microcápsulas:

En los recubrimientos de cobre con 300 g/l de microcápsulas (22.93 %), aparece un incremento brusco en el rango de temperatura de 350 a 525 °C ($\alpha = 383.53 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) y otro menos acusado entre 550 a 600 °C ($\alpha = 131.7 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$).

En los recubrimientos de cobre con 200 g/l de microcápsulas (15.26 %) el incremento brusco se da entre 350 y 600 °C ($\alpha = 481.66 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$). Por ello, los recubrimientos con micro-cápsulas son efectivos termoadectores para los rangos de temperatura entre 350 y 600 °C aproximadamente.

Para rangos de temperaturas por debajo de los 200 °C, todas las muestras con partículas se comportan de forma cuasilinear, con una pendiente de alrededor de $20 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

En el caso del cobre puro se obtiene un valor de $10 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ para temperaturas hasta 400 °C, elevándose posteriormente.

1-b) Recubrimientos de cobre con partículas de PS:

En los recubrimientos de cobre con 300 g/l, se aprecian diversos incrementos y decrementos en el coeficiente de expansión térmica a distintas temperaturas. De 350 a 400 °C se obtiene un $\alpha = 254.35 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, mientras que se producen contracciones en los rangos de temperaturas de 400 a 450 °C ($\alpha = -50.69 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) y de 500 a 575 °C ($\alpha = -236.05 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$). Estos valores negativos se deben a la condensación de gases producida durante la degradación térmica del poliestireno al alcanzarse grandes presiones en el interior del recubrimiento.

1-c) Recubrimientos de cobre puro:

Los recubrimientos de cobre puro, por debajo de 200 °C, se comportan de forma cuasilinear con un $\alpha = 10 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, manteniéndose la linealidad hasta los 400 °C. A partir de esta temperatura, crece de forma brusca hasta los 500°C ($\alpha = 122.69 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$).

2) CICLOS PARCIALES DE CALENTAMIENTO

En los ciclos parciales de los recubrimientos de cobre, los resultados también dependen del ciclo a estudiar (Figuras 3.15 y 3.16).

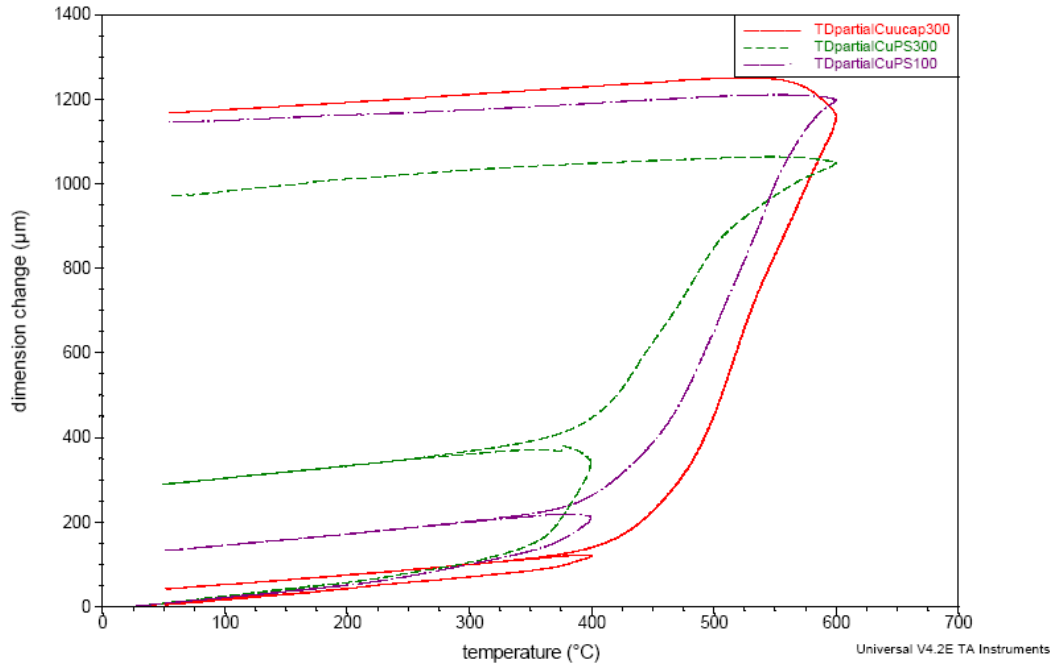


Figura 3.15 Dilatometría de ciclos de calentamiento parciales de los recubrimientos de cobre con 300 g/l (22.93 %vol) microcápsulas y 300 g/l (17.93 %vol) y 100 g/l (7.35 %vol) de partículas de PS. Características: ratio de calentamiento 3 °C/min desde temperatura ambiente hasta 200 °C en el primer ciclo, de 50 a 400 °C en el segundo y de 50 a 600 °C en el tercero manteniendo las temperaturas extremas (50, 200, 400 y 600 °C) durante 2 minutos (sotérmico). Atmósfera inerte de argón. Longitudes iniciales: Cuucap300 (13.7090 mm), CuPS300 (17.6699 mm) y CuPS100 (16.1475 mm)

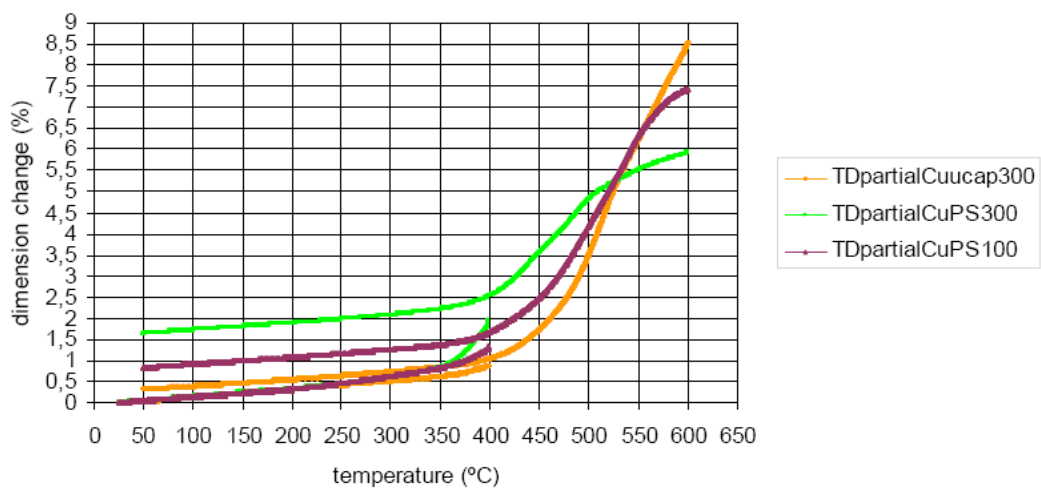


Figura 3.16 Comparativa de la variación dimensional en porcentaje durante los ciclos de calentamientos parciales de temperatura ambiente a 200 °C, 50-400 °C y 50-600 °C entre los recubrimientos de cobre con 300 g/l (22.93 %vol) de microcápsulas y 300 g/l (17.93 %vol) y 100 g/l (7.35 %vol) de partículas de PS

2-a) De temperatura ambiente a 200 °C (primer ciclo)

Todas las muestras, independientemente de que tengan o no partículas, sufren deformación elástica, recuperando su tamaño original al cesar la carga térmica. Las microcápsulas y las partículas de PS sufren expansiones sin llegar a iniciarse su degradación térmica.

2-b) De 50 °C a 400 °C (segundo ciclo)

Los recubrimientos con partículas de PS comienzan a sufrir deformación plástica que permanece durante los ciclos siguientes. Lógicamente, la mayor expansión se da en las muestras con mayor volumen de partículas embebidas (300 g/l), con un comportamiento cuasilinear hasta alcanzar los 350 °C, comenzando a partir de aquí una fuerte expansión debida a la degradación térmica del poli-estireno. Las muestras con 100 g/l de partículas de PS se expanden de una forma similar a las de 300 g/l hasta los 350 °C y a partir de esta temperatura se expanden en menor medida al contener menos partículas.

Los recubrimientos con 300 g/l de microcápsulas poseen una expansión cuasilinear hasta los 375 °C y a partir de ahí se expanden lentamente.

Todas las muestras se expanden en el segundo ciclo de forma elástica y plástica, obteniéndose mayor deformación permanente en el caso de los recubrimientos con partículas sólidas de PS.

2-c) De 50 a 600 °C (tercer ciclo)

Los recubrimientos con partículas sólidas de PS comienzan el ciclo con la mayor deformación plástica alcanzada en el segundo ciclo, sin embargo la muestra con microcápsulas alcanza mayor expansión al final del ciclo.

Hasta 525 °C, la muestra con 300 g/l de partículas de PS es la que más se expande, suavizándose su pendiente a partir de los 500 °C y alcanzando una deformación final menor que las otras muestras (6 % frente a 7.5 y 8.5 %). Esto puede deberse a la degradación prematura del recubrimiento durante el proceso con el consiguiente escape de los productos gaseosos de la degradación térmica del PS. Mientras tanto, los recubrimientos alcanzan expansiones superiores, especialmente en el caso del que posee microcápsulas.

3.3.2 Recubrimientos de níquel

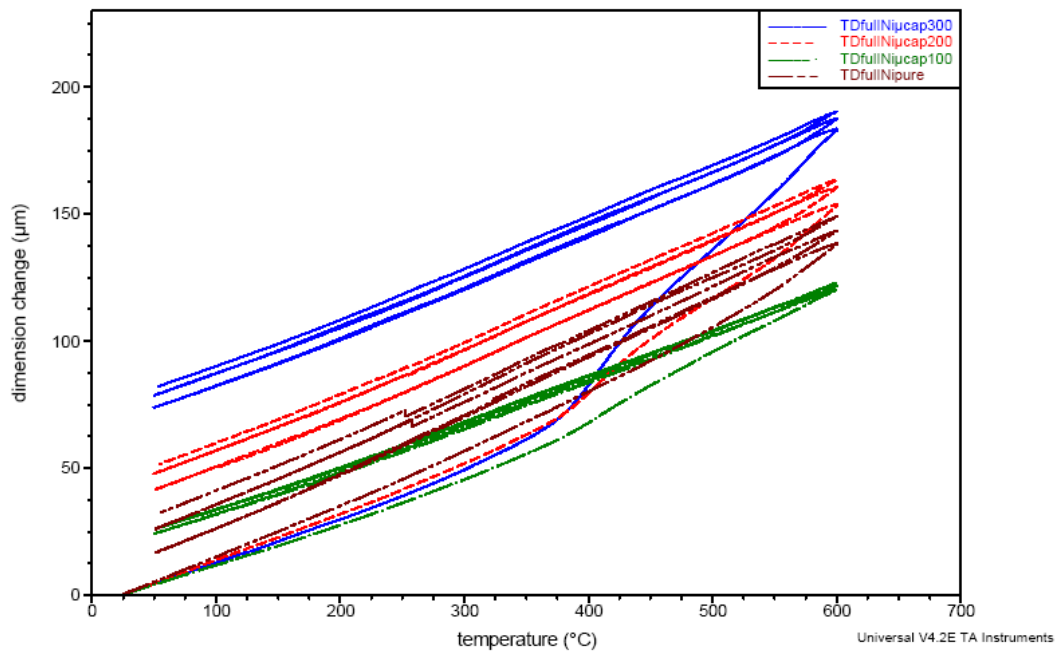


Figura 3.17 Dilatometría de ciclos de calentamiento completos de los recubrimientos de níquel con 300 g/l (9.02 %vol), 200 g/l (7.16 %vol) y 100 g/l (5.5 %vol) de microcápsulas y níquel puro. Características: ratio de calentamiento 3 °C/min desde temperatura ambiente hasta 600 °C en el primer ciclo y desde 50 a 600 °C en el segundo y tercero manteniendo las temperaturas extremas (50 y 600 °C) durante 2 minutos (sotérmico). Atmósfera inerte de argón. Longitudes iniciales: Niucap300 (14.2568 mm), Niucap200 (13.6894 mm), Niucap100 (11.5005 mm) y Nipuro (14.7127 mm)

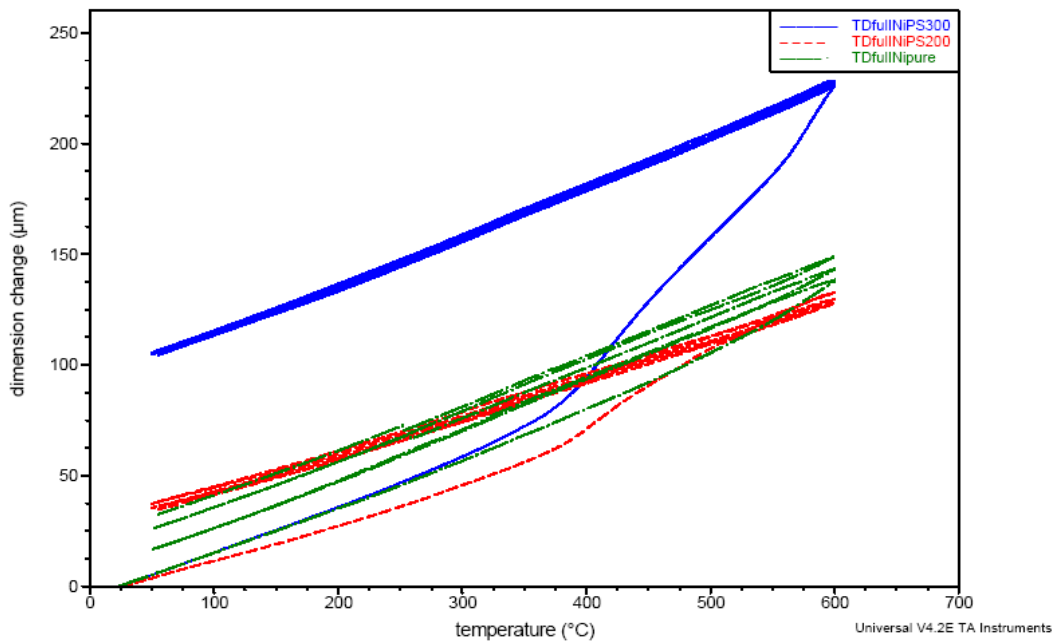
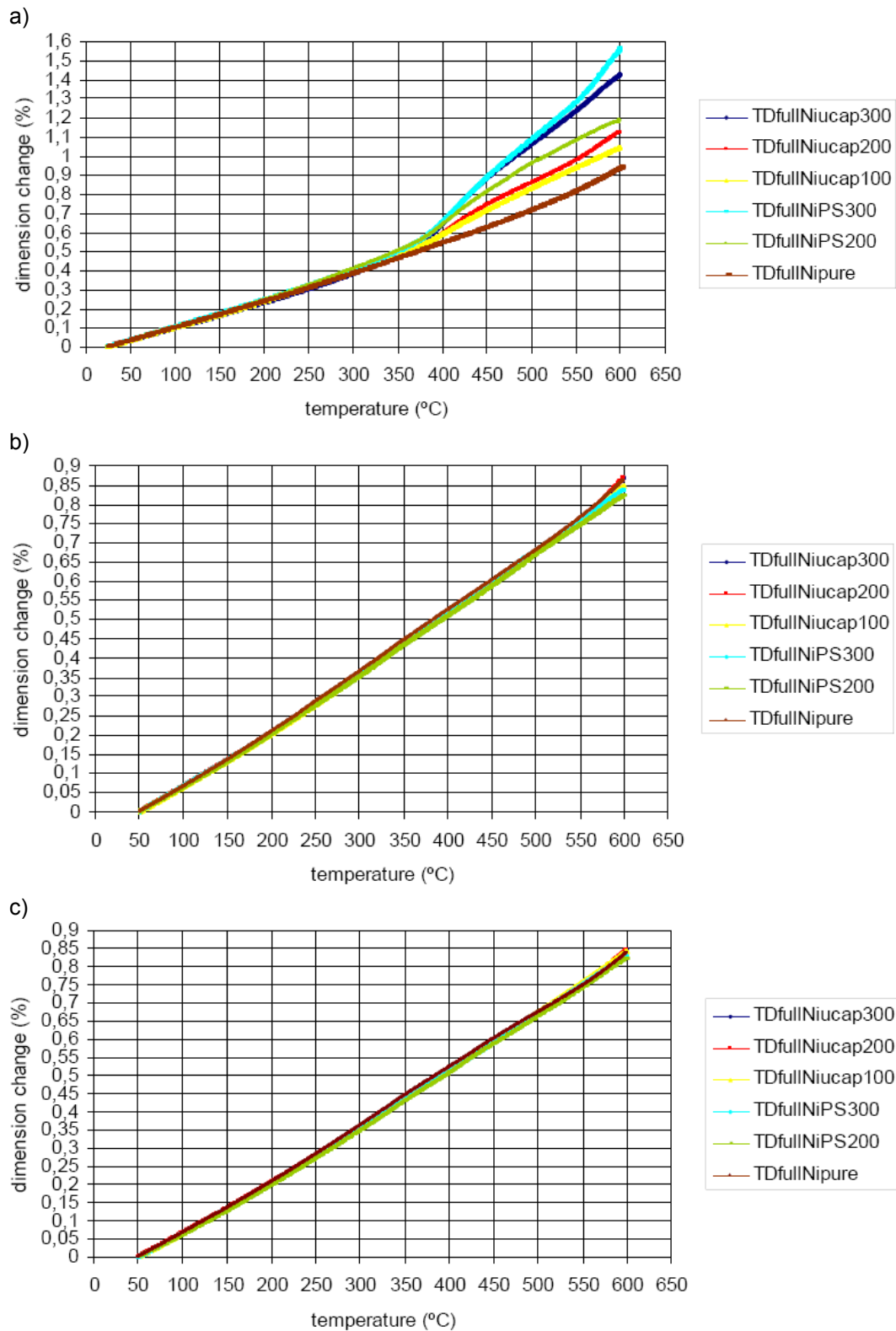


Figura 3.18 Dilatometría de ciclos de calentamiento completos con 300 g/l (8.72 %vol) y 200 g/l (6.54 %vol) de partículas de PS y níquel puro. Características: ratio de calentamiento 3 °C/min desde temperatura ambiente a 600 °C en el primer ciclo y de 50 a 600 °C en el segundo y tercero manteniendo las temperaturas extremas (50 y 600 °C) durante 2 minutos (isotérmico). Atmósfera inerte de argón. Longitudes iniciales: NiPS300 (14.5978 mm), NiPS200 (11.2539 mm) y Nipuro (14.7127 mm)

En las figuras 3.17 y 3.18 se observa cómo las muestras de níquel recuperan una gran parte de la deformación elástica producida durante el calentamiento durante el primer ciclo y durante el segundo y tercero toda la deformación es elástica. Esto se debe al mayor módulo elástico y límite elástico del níquel comparado con el cobre (207 GPa vs 110 GPa y 138 MPa vs 69 MPa).



Figuras 3.19 a,b,c Comparativa del cambio de dimensiones en porcentaje durante el primer (a), segundo (b) y tercer (c) ciclos de calentamiento completos entre los recubrimientos de níquel con 300 g/l (9.02 %vol), 200 g/l (7.16 %vol) y 100 g/l (5.5 %vol) de microcápsulas y los de 300 g/l (8.72 %vol) y 200 g/l (6.54 %vol) de partículas de PS y níquel puro

La deformación elástica en el primer ciclo se da hasta alcanzar los 375 °C y es detectable gracias a su comportamiento lineal mientras que en la plástica se detecta por el cambio en la pendiente.

Durante los ciclos segundo y tercero, se observa un comportamiento completamente elástico gracias a las holguras provocadas en la matriz metálica por la expansión de las partículas en el primer ciclo.

Al analizar cómo se expanden los recubrimientos de níquel se observa que todos tienen un comportamiento cuasilinear o elástico hasta alcanzar los 350 °C, excepto el caso del metal puro que se expande de forma elástica en todos los ciclo y a cualquier temperatura.

Los recubrimientos con partículas de PS se expanden en mayor medida en el primer ciclo a pesar de tener un porcentaje en volumen de partículas menor. Comparando las curvas Niucap300 (9.02 %vol de partículas) y NiPS300 (8.72 %vol de partículas) se ve que tienen un comportamiento similar hasta 450 °C. A partir de este punto, el recubrimiento con PS se expande en mayor medida. Este efecto se debe a la mayor presión provocada por la degradación térmica del poliestireno comparada con la ejercida por el vapor de agua de las microcápsulas. En el caso de las curvas Niucap200 (7.16 %vol de partículas) y NiPS200 (6.54 %vol de partículas) la diferenciación comienza a 400 °C obteniéndose una deformación menor que en el caso de 300 g/l, lógicamente.

Durante el segundo y tercer ciclos todas las muestras se comportan de forma elástica y sus comportamientos coinciden con el del níquel puro.

A continuación, se muestra el cálculo de las distintas pendientes para cada intervalo de temperatura en el primer ciclo debido a su relación directa con el coeficiente de expansión térmica y se muestra el resultado numérica (tabla 3.3) y gráficamente (Figura 3.20).

Tabla 3.3 Coeficientes de expansión térmica de las muestras de níquel a distintas temperaturas

Intervalo de temperatura(°C)	thermal expansion coefficient α (°C ⁻¹ ·10 ⁻⁶)					
	Niucap300 (9.02%vol)	Niucap200 (7.16%vol)	Niucap100 (5.50%vol)	NiPS300 (8.72%vol)	NiPS200 (6.54%vol)	Ni puro
25-50	12.99	12.73	12.78	12.89	13.25	12.48
50-75	12.44	13.63	13.71	13.81	14.23	13.57
75-100	13.05	13.49	13.14	13.88	13.23	13.41
100-125	12.59	13.04	13.35	13.95	13.21	13.54
125-150	13.38	12.77	13.10	13.72	13.66	13.34
150-175	13.79	13.50	13.98	14.23	14.46	13.93
175-200	13.28	13.36	14.51	14.24	14.77	13.77
200-225	14.01	13.67	14.74	14.71	15.10	13.64
225-250	14.74	14.75	15.36	15.40	15.84	14.45
250-275	15.61	14.76	16.04	15.95	16.71	15.23
275-300	16.41	15.23	16.13	16.60	18.24	15.20
300-325	18.42	16.08	17.00	17.90	17.67	15.65
325-350	19.14	17.28	18.16	19.77	19.25	15.91
350-375	24.28	19.53	18.76	23.90	21.87	15.78
375-400	42.27	29.45	23.69	37.43	32.21	16.46
400-425	52.05	33.49	26.57	48.66	37.30	16.08
425-450	42.99	27.80	24.53	45.10	32.11	16.67
450-475	36.98	24.08	23.01	40.66	29.30	17.51
475-500	34.43	22.39	22.92	38.92	29.93	18.56
500-525	34.36	22.11	21.79	37.94	23.67	19.11
525-550	35.74	24.69	21.05	39.52	24.45	20.57
550-575	38.91	29.26	21.26	51.92	23.38	23.86
575-600	38.39	30.32	21.75	61.96	17.78	25.18

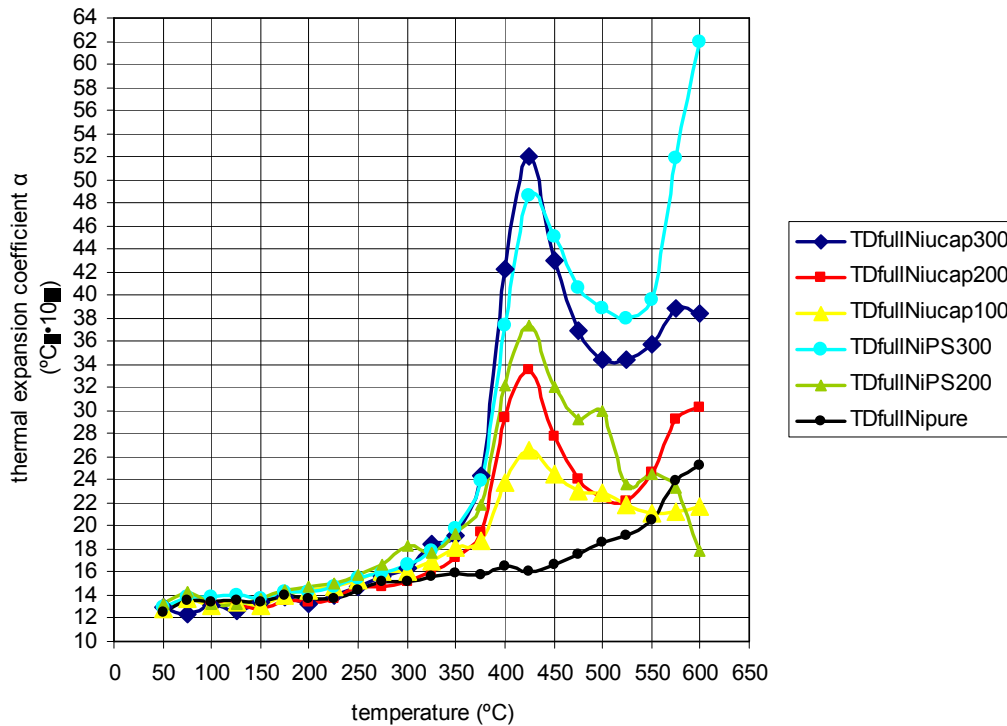


Figura 3.20 Variación de los coeficientes de expansión térmica de los recubrimientos de níquel con la temperatura durante el primer ciclo

Analizando la Figura 3.20 y la Tabla 3.3 se comprueba que los distintos recubrimientos tienen curvas con forma similar, con mayores valores de expansión alcanzados según aumenta la concentración de partículas embebidas en la matriz. La única excepción se encuentra en la muestra NiPS200 con un pico a los 500 °C y un descenso en la expansión a partir de los 550 °C debido seguramente a la degradación prematura del recubrimiento durante el experimento.

Todas las muestras con micro-cápsulas alcanzan su máximo coeficiente de expansión térmico en el rango de 350 a 425 °C, ya que el siguiente pico de subida en los 575-600 °C no es tan pronunciado. Por tanto serían excelentes termoadectores para el rango de 350-425 °C.

En el caso de las muestras con partículas de PS, el comportamiento también es excelente en el rango de temperaturas de 350-425 °C pero, además, se obtiene una pendiente muy pronunciada en la muestra NiPS300 (ya que la NiPS200 no se comporta como se esperaba) en el rango de los 525 °C y temperaturas superiores, puesto que al llegar a los 600 °C se ve cómo la tendencia es de coeficiente de expansión térmico creciente. Por tanto, estos recubrimientos serían excelentes termoadectores para sistemas en los que fuese necesario detectar temperaturas en dos rangos de temperaturas diferentes, como por ejemplo, un hipotético sistema que necesitase un aviso de alta temperatura alrededor de los 400 °C y una parada del sistema al llegar a 600 °C o temperaturas superiores.

En las siguientes gráficas se muestra el ensayo con ciclos parciales para la muestra de níquel con microcápsulas:

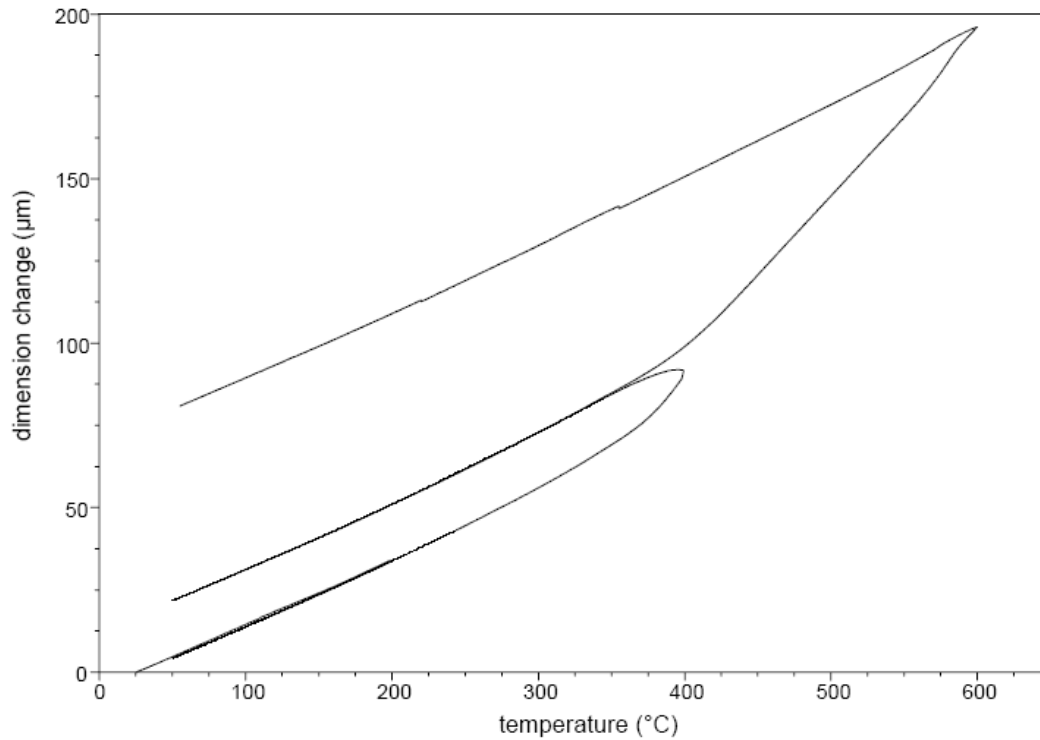


Figura 3.21 Cambio dimensional durante los ciclos parciales de calentamiento de la muestra de níquel con 100 g/l (5.5 %vol) de microcápsulas. Ratio de calentamiento: 3 °C/min de temperatura ambiente a 200 °C en el primer ciclo, 50-400 °C en el segundo y 50-600 °C en el tercero, manteniendo las temperaturas extremas (50, 200, 400 y 600 °C) durante 2 minutos (isotérmico). Atmósfera inerte de argón. Longitud inicial: Niucap100 (13.9485 mm)

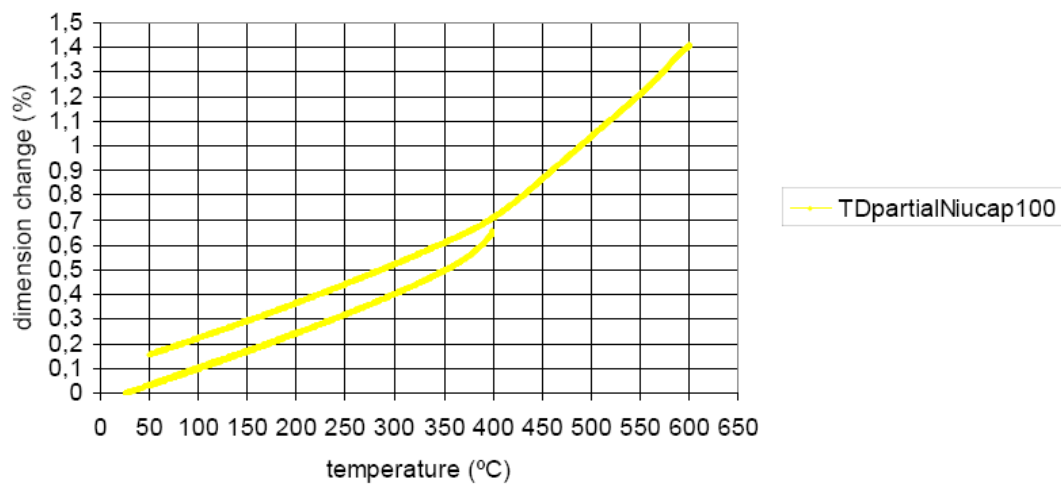


Figura 3.22 Cambio dimensional en porcentaje frente a temperatura de la muestra de níquel con 100 g/l (5.5 %vol) de microcápsulas durante el ciclo de calentamiento parcial

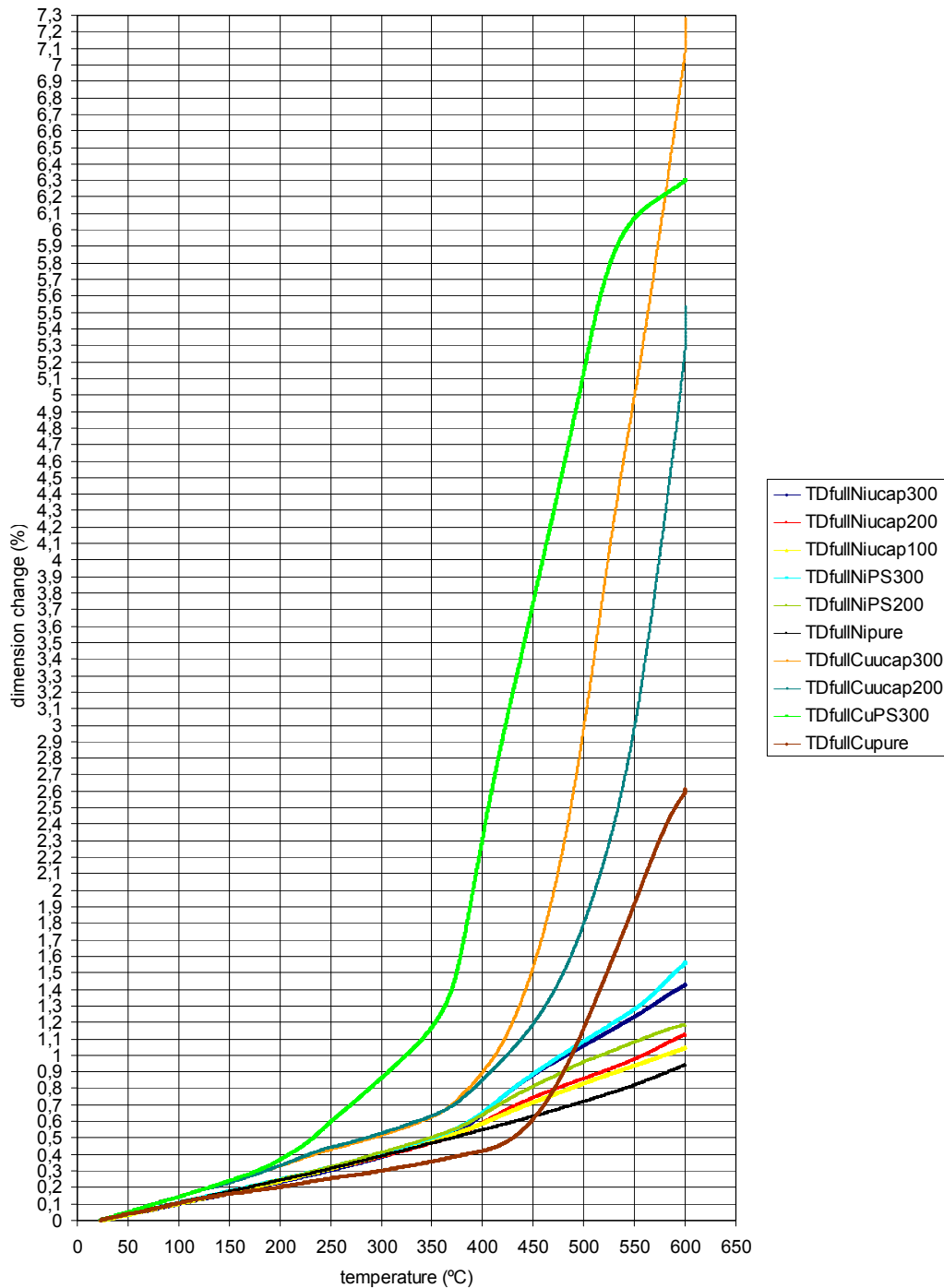
Como puede observarse en la figura 3.22, durante el primer ciclo de calentamiento de temperatura ambiente a 200 °C de la muestra Niucap100, la expansión obtenida es completamente elástica, siendo recuperada durante el enfriamiento hasta el inicio del segundo ciclo.

Tras el segundo ciclo, de 50 a 400 °C, aparece una pequeña deformación plástica a partir de los 350 °C debida al incremento de presión en la matriz metálica por la evaporación de parte del agua contenida en el interior de las microcápsulas. Para temperaturas inferiores coincide

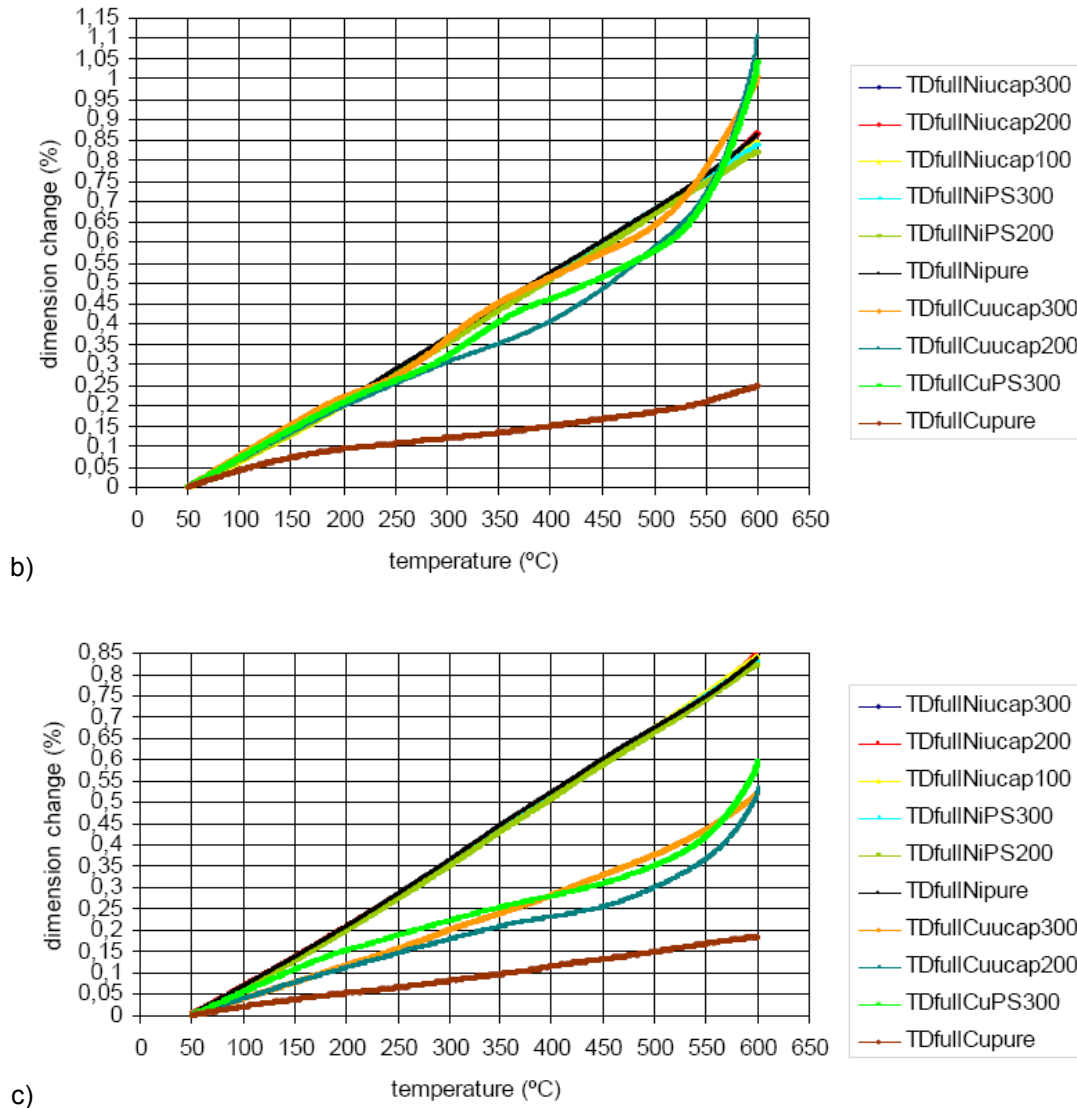
con la curva del primer ciclo, ya que ambas representan deformación elástica pura (líneas rectas).

En el tercer ciclo, de 50 a 600 °C, la curva muestra dos pendientes diferenciadas, una hasta los 375 °C (elástica y paralela a las curvas del primer y segundo ciclos) y otra de 375 °C en adelante (plástica) debido al incremento de presión ejercido por la mayor cantidad de agua evaporada de las microcápsulas.

A continuación se muestra una comparativa global con los resultados de todas las muestras tras ser ensayadas con ciclos de calentamiento completos hasta los 600 °C para apreciar las diferentes expansiones según el metal utilizado en la matriz:



a)



Figuras 3.23 a,b,c Comparativa de todas las muestras tras los tres ciclos de calentamiento completos

En la figura 3.23a se aprecia claramente cómo los recubrimientos de cobre se expanden de en mucha mayor medida que los de níquel durante el primer ciclo, es más, incluso el cobre puro alcanza mayores valores.

Al pasar al segundo ciclo (figura 3.23b), los valores son mucho más próximos, con una deformación elástica pura en el caso del níquel (líneas rectas) y algo de deformación plástica en el cobre (curvas).

En el tercer ciclo (figura 3.23c), las muestras de níquel pasan a expandirse más que las de cobre, alcanzándose valores calcados a los del segundo ciclo. Esto hace que los recubrimientos de níquel sean mucho más estables y fiables en el caso de usarse como termoadactores, ya que no se degradan tan rápidamente como los de cobre y mantienen sus propiedades tras varios ciclos.

En la siguiente figura 3.24, se comparan los coeficientes de expansión térmica de todas las muestras. De nuevo vuelve a apreciarse que las muestras de níquel dan resultados mucho más precisos y reproducibles con curvas muy similares y paralelas con valores crecientes a medida que aumenta el contenido de partículas embebidas.

En el caso de los recubrimientos de cobre los resultados son dispares, produciéndose un descenso del coeficiente de expansión térmica en algunos casos debido a su degradación prematura al llegar a altas temperaturas.

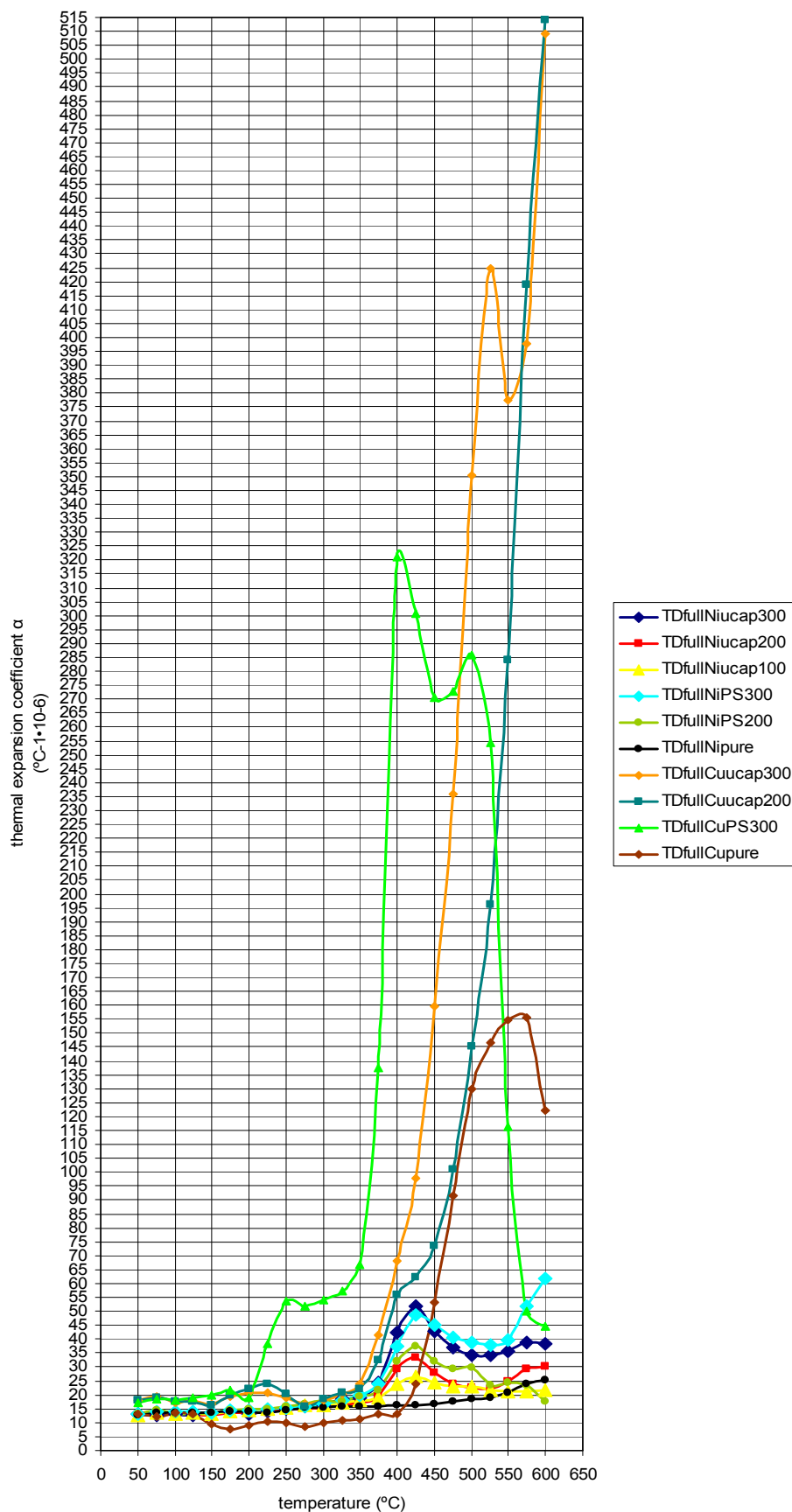


Figura 3.24 Variación del coeficiente de expansión térmico para todas las muestras de 50 a 600 $^{\circ}\text{C}$

3.4 Análisis teórico de los resultados

Los resultados de la termodilatometría muestran que el comportamiento de los recubrimientos depende de las propiedades mecánicas y térmicas de la matriz y de las partículas embebidas en ella.

En el caso de las muestras con micocápsulas, se ve claramente que no existe en ningún caso un incremento brusco de la expansión al alcanzar la temperatura teórica de ebullición del agua (100 °C). Este incremento en la deformación se da alrededor de los 375-400 °C como se observa en la Figura 3.23a. Este efecto se debe a la presión que ejerce la matriz metálica sobre las partículas al aumentar la temperatura, lo que provoca una trayectoria de ebullición, en lugar de un solo punto, a temperaturas muy superiores a las teóricas (ecuación 3.2).

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_v}{T(V_v - V_l)} \quad (3.2)$$

Siendo T la temperatura absoluta, dp la variación de presión debida a la variación de temperatura, $V_v - V_l$ la variación de volumen por mol cuando se evapora el agua y L_v el calor latente de vaporización por mol.

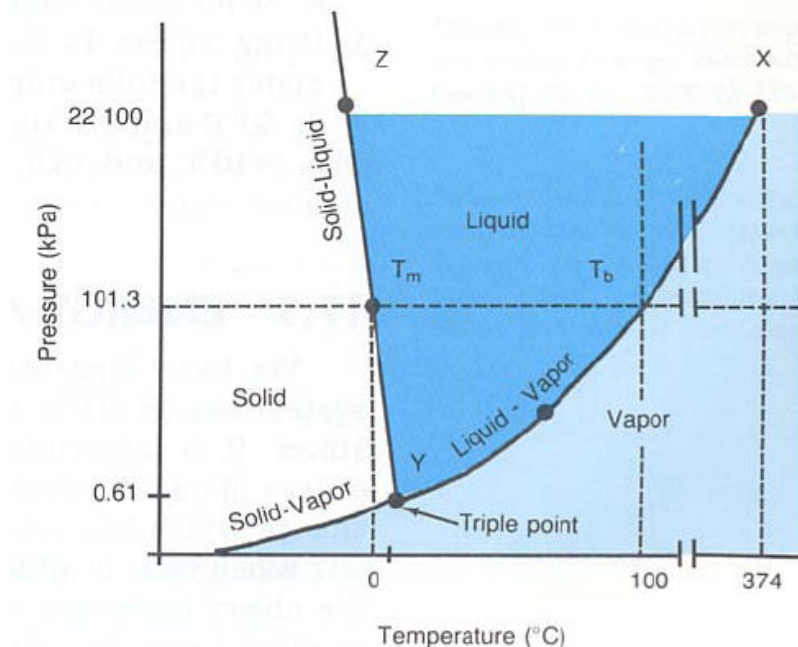


Figura 3.25 Diagrama de fases presión- temperatura del agua

Cada volumen diferencial de agua contenida en las microcápsulas se evapora al incrementarse su temperatura en un diferencial, provocando un incremento diferencial de la presión que las partículas ejercen sobre la matriz metálica. De esta forma, al ir incrementándose la presión sobre el agua, se necesitan mayores incrementos de temperatura para lograr su cambio de fase, obteniéndose una trayectoria de evaporación en lugar de un único punto aislado.

Esto explica que las mayores expansiones obtenidas en las muestras durante los ensayos se den a temperaturas muy superiores a los 100 °C teóricos de evaporación del agua. En el caso de los recubrimientos de cobre el crecimiento pronunciado de la expansión de forma plástica se da a 375 °C, mientras que para el níquel se da de forma mucho más gradual entre los 375 y 450 °C debido al mayor módulo y límite elásticos del níquel frente al cobre.

Una vez se ha alcanzado la evaporación total del agua, el vapor se estudia como un gas ideal siguiendo la ley propia de estos fluidos (ecuación 3.3).

$$pV = nRT \quad (3.3)$$

Donde p es la presión del gas, V es el volumen del gas, n es en numero de moles, R es la constante de los gases ideales ($8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$) y T es la temperatura absoluta.

Al expandirse plásticamente la matriz durante el primer ciclo de calentamiento, los huecos donde se alojan las partículas embebidas quedan con holgura al cesar la carga térmica. De esta forma, en los siguientes ciclos térmicos la presión ejercida sobre la matriz metálica no es tan alta como en el primero y la deformación obtenida es mucho menor en el segundo ciclo y aún menor en el tercero.

Para describir la expansión térmica de los composites con partículas esféricas embebidas en su matriz se usa el **modelo micro-mecánico de Bullough y Davis**¹⁰. En este modelo se asume que cada partícula esférica de radio a se encuentra embebida en una esfera de la matriz de radio b . La fracción en volumen contenida en el composite se designa como f .

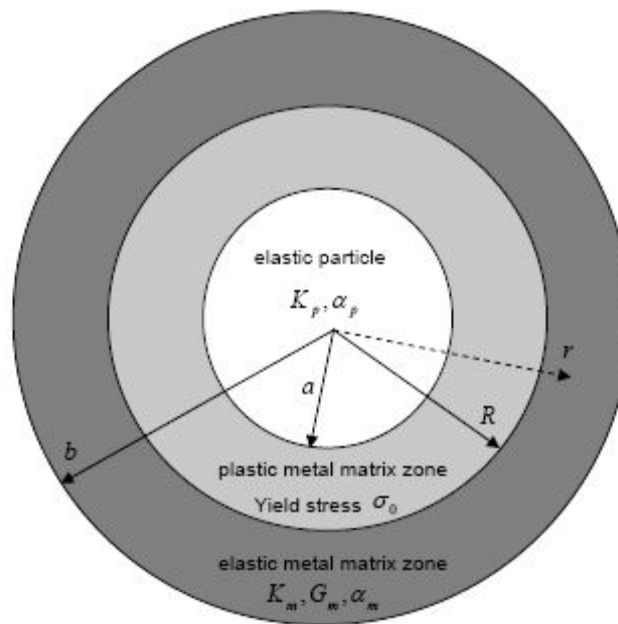


Figura 3.26 El volumen de la matriz metálica en la región $a \leq r \leq R$ sufre deformación plástica, mientras que el volumen en las regiones $r < a$ y $R < r \leq b$ permanecen con deformación elástica

Este modelo permite trabajar en coordenadas esféricas, obteniéndose una formulación completa para las tensiones hidrostáticas en la partícula. Sin embargo, existen algunas limitaciones debidas a la asunción de la geometría esférica: las esferas no llenan el espacio completamente y el modelo no considera las interacciones entre partículas.

Durante los ensayos, la temperatura varía lentamente (ratio $3 \text{ }^{\circ}\text{C/min}$) para que la distribución de temperaturas en la matriz y en las partículas sea uniforme. Al calentar las muestras, aparecen tensiones térmicas por la diferencia en la expansión térmica entre las partículas, que se expanden en mayor medida, y la matriz metálica. Esta diferencia se debe a las distintas propiedades mecánicas y térmicas de los distintos materiales como puede apreciarse en la tabla 3.4.

Tabla 3.4 Propiedades mecánicas y térmicas del cobre, níquel y poliestireno

	cobre	níquel	poliestireno
densidad ρ (kg/m ³)	8960	8910	1050 (sólido), 900 (líquido)
temperatura de fusión T_f (°C)	1083	1453	-
expansión térmica α a 25 °C (°C ⁻¹ ·10 ⁻⁶)	16.5	13.4	90
conductividad térmica k (W/m·K)	398	90	0.13
capacidad térmica específica c (J/kg·K)	386	443	1170
módulo elástico E (GPa)	115	207	2.28-3.28
límite elástico σ_0 (MPa)	18-69	35-107	-
coeficiente de Poisson ν	0.34	0.31	0.33
módulo de cortadura G (GPa)	46	76	-
módulo de elasticidad volumétrica K (GPa)	115	182	2.24-3.22

Como las partículas se expanden en mayor medida que la matriz metálica, debido a su mayor coeficiente de expansión térmica y a su menor conductividad térmica, éstas ejercerán una presión sobre la matriz que las rodea, siguiendo la expresión:

$$P_p = \frac{12(1-f)K_p K_m G_m (\alpha_m - \alpha_p) \Delta T}{4G_m (K_p - K_m) f + K_m (3K_p + 4G_m)} \quad (3.4)$$

siendo K_m y G_m los módulos de elasticidad volumétrica y de cortadura de la matriz metálica, K_p el módulo de elasticidad volumétrica de la partícula, α_m y α_p los coeficientes de expansión térmica de la matriz y de las partículas y f la fracción en volumen de partículas embebidas en la matriz.

Las tensiones térmicas originadas poseen sentido radial y tangencial de la forma:

$$\sigma_r(r) = \frac{f}{1-f} \left(1 - \frac{b^3}{r^3} \right) P_p \quad (3.5)$$

$$\sigma_t(r) = \frac{f}{1-f} \left(1 + \frac{b^3}{2r^3} \right) P_p \quad (3.6)$$

El desplazamiento en la matriz durante la expansión térmica viene dado por:

$$u(r) = \frac{4G_m (K_p \alpha_p - K_m \alpha_m) f + K_m \alpha_m (3K_p + 4G_m)}{4G_m (K_p - K_m) f + K_m (3K_p + 4G_m)} (T - T_0) r - \frac{3K_m K_p (\alpha_m - \alpha_p)}{4G_m (K_p - K_m) f + K_m (3K_p + 4G_m)} (T - T_0) \frac{a^3}{r^2} \quad (3.7)$$

La expansión térmica α del composite se calcula sustituyendo el desplazamiento de la matriz para una $r = b$ en la ecuación de la expansión lineal.

$$\alpha = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT} = \frac{1}{b} \frac{du(b)}{dT} \quad (3.8)$$

Sin embargo, estas ecuaciones son sólo válidas para partículas esféricas embebidas en matrices elásticas isotrópicas, cuyo caso no es el nuestro, ya que tanto el cobre como el níquel sufren deformaciones plásticas al expandirse térmicamente. Por tanto habrá que adaptar este modelo micro-mecánico a nuestros composites haciendo algunas asunciones:¹¹

- En el caso de las microcápsulas, la pared protectora se considera lo suficientemente delgada como para ser despreciable
- No existe holgura inicial entre las partículas y la matriz a temperatura ambiente
- La temperatura es uniforme en la matriz y en las partículas
- Mientras que el níquel posee curvas de deformación plástica lineales, el cobre no, aproximándose a una ley exponencial mediante la sustitución de su módulo cortante real por otro cuasielástico, como puede apreciarse en la figura 3.27, dando lugar a una expresión del tipo:

$$G_{Cu} = \frac{1}{3} \frac{\partial \sigma_{Cu}}{\partial \varepsilon_{Cu}} = \sigma_K \frac{n \varepsilon_{Cu}^{n-1}}{\varepsilon_K} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{Cu}^n}{\varepsilon_K^n}\right) \quad (3.9)$$

donde σ_{Cu} y ε_{Cu} son la tensión y deformación del cobre, σ_K y ε_K son constantes dependientes de la temperatura y n un factor exponencial.

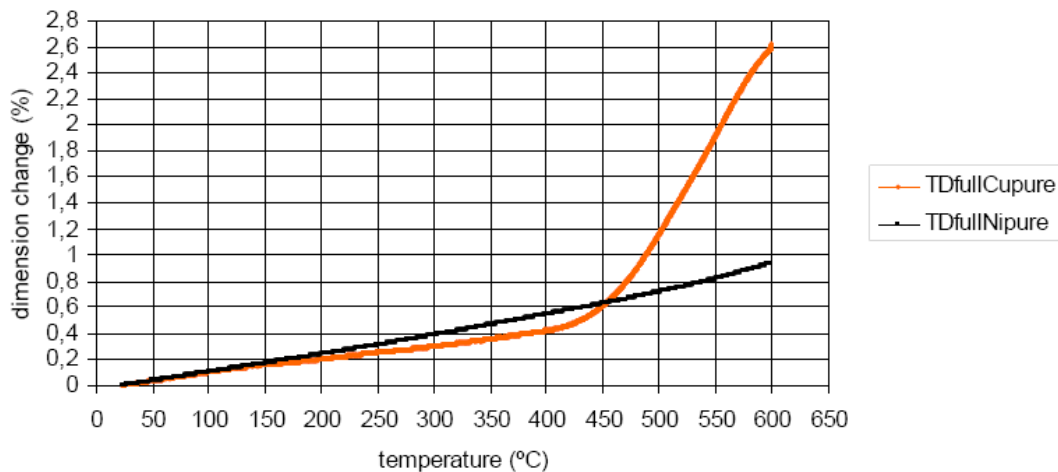


Figura 3.27 Comparativa entre las curvas de expansión térmica entre el cobre puro y el níquel puro al calentar desde temperatura ambiente hasta 600 °C a un ratio de 3 °C/min y en atmósfera inerte de argón

- Las propiedades térmicas y mecánicas de la esfera compuesta por la partícula y la matriz que la recubre se homogeneizan haciendo una media al ser ambos elementos de volumen con diferentes propiedades y estados, comportamiento elástico frente a plástico en la matriz y estado sólido frente a líquido y gaseoso en las micro-cápsulas y partículas de PS.

El comportamiento de las muestras durante los ensayos varía dependiendo del ciclo en el que nos encontremos. Tras el primer ciclo, los agujeros donde se alojan las partículas se expanden plásticamente de forma permanente, por lo que en los siguientes ciclos las partículas se expanden fácilmente y prácticamente sólo provocan deformación elástica. La deformación elástica en los recubrimientos de níquel es superior en el segundo y sobre todo en el tercer ciclo debido a su mayor límite y módulo elásticos (ver Figuras 3.23b y 3.23c).

Al ir aumentándose la temperatura durante el calentamiento también se incrementa la presión ejercida por la matriz sobre las partículas de PS / microcápsulas provocando una trayectoria de degradación térmica / evaporación en lugar de un único punto de cambio de fase. De la misma forma, la matriz se expande elásticamente bajo las cargas térmicas hasta sobrepasarse la

tensión límite de Von Mises en la interfaz matriz - partícula. A partir de este punto, la matriz se deforma plásticamente en la región $a \leq r \leq R$, mientras que la región en $R < r \leq b$ permanece elástica, como puede verse en la Figura 3.26.

Como la tensión radial decrece rápidamente con el radio r (ecuación 3.5), la deformación plástica se debe principalmente a la tensión tangencial (ecuación 3.6). El valor medio de la tensión tangencial en la región plástica $a \leq r \leq R$ viene dada por la expresión:

$$\bar{\sigma}_t = \frac{f}{1-f} \left\{ R \left[1 - \left(\frac{b}{R} \right)^3 \right] - a \left[1 - \frac{1}{4f} \right] \right\} P_p \quad (3.10)$$

Para obtener el módulo cuasi-elástico de la matriz en la región plástica, se sustituye este valor en la ecuación 3.9.

El radio R , que es la interfaz entre las regiones plástica y elástica, se calcula asumiendo que se ha alcanzado la tensión de Von Mises.

$$R = \left(\frac{f P_p}{2(1-f)\sigma_0} \right)^{\frac{1}{3}} b \quad (3.11)$$

Usando las ecuaciones previas, se puede calcular la deformación térmica y el coeficiente de expansión térmica como función de ésta.

$$\varepsilon_t = \frac{u(b)}{b} \quad (3.12)$$

$$\alpha = \frac{\varepsilon_t}{\Delta T} \quad (3.13)$$

Como se ha indicado anteriormente, tras el primer ciclo de calentamiento la deformación obtenida es principalmente elástica por la holgura presente en los huecos donde se alojan las partículas. Estos efectos pueden apreciarse en las micrografías del apartado siguiente.

3.5 Análisis de las microestructuras tras la termodilatometría

Se toman del mismo modo que las micrografías anteriores a los tests, usando una magnificación de 32x.

Durante el calentamiento, las partículas se degradan y aparecen fenómenos de difusión de los productos, formándose dendritas y agujeros en la matriz metálica en el caso de los ciclos parciales e incluso escamas longitudinales en el caso del ciclo completo.

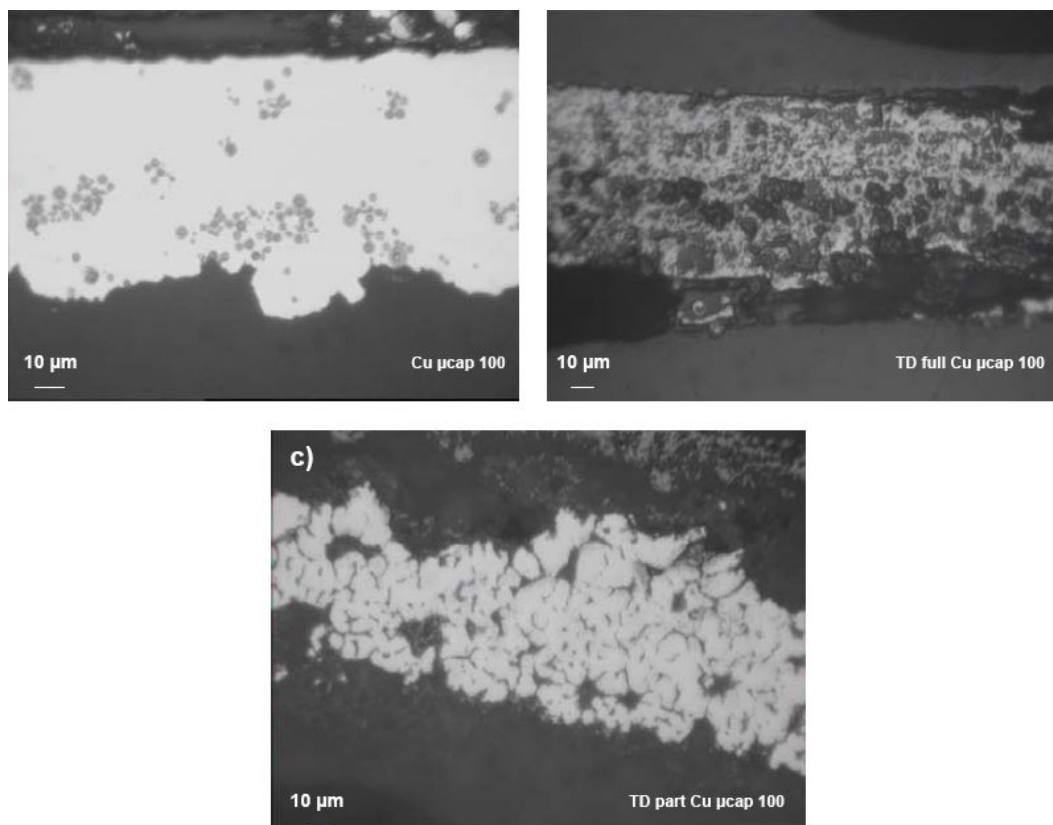


Figura 3.28 Micrografías correspondientes a las microestructuras de las muestras de cobre con 100 g/l de microcápsulas antes (a) y después de la dilatometría de ciclo completo (b) o parcial (c)

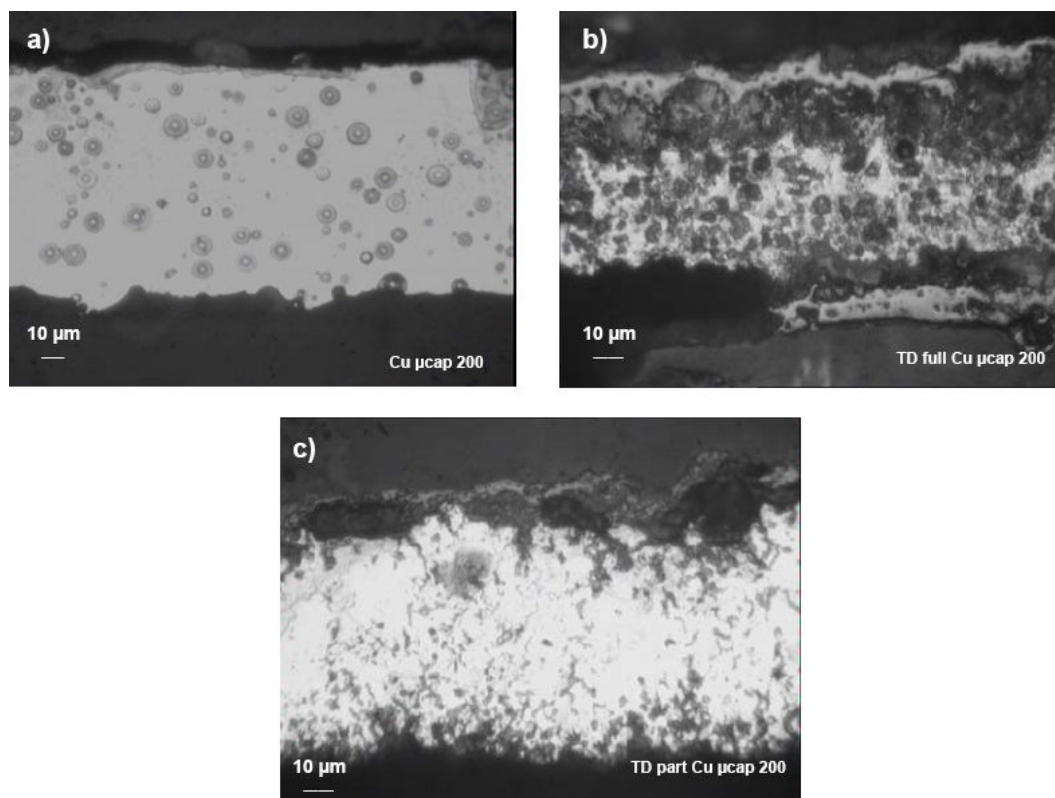


Figura 3.29 Micrografías correspondientes a las microestructuras de las muestras de cobre con 200 g/l de microcápsulas antes (a) y después de la dilatometría de ciclo completo (b) y parcial (c)

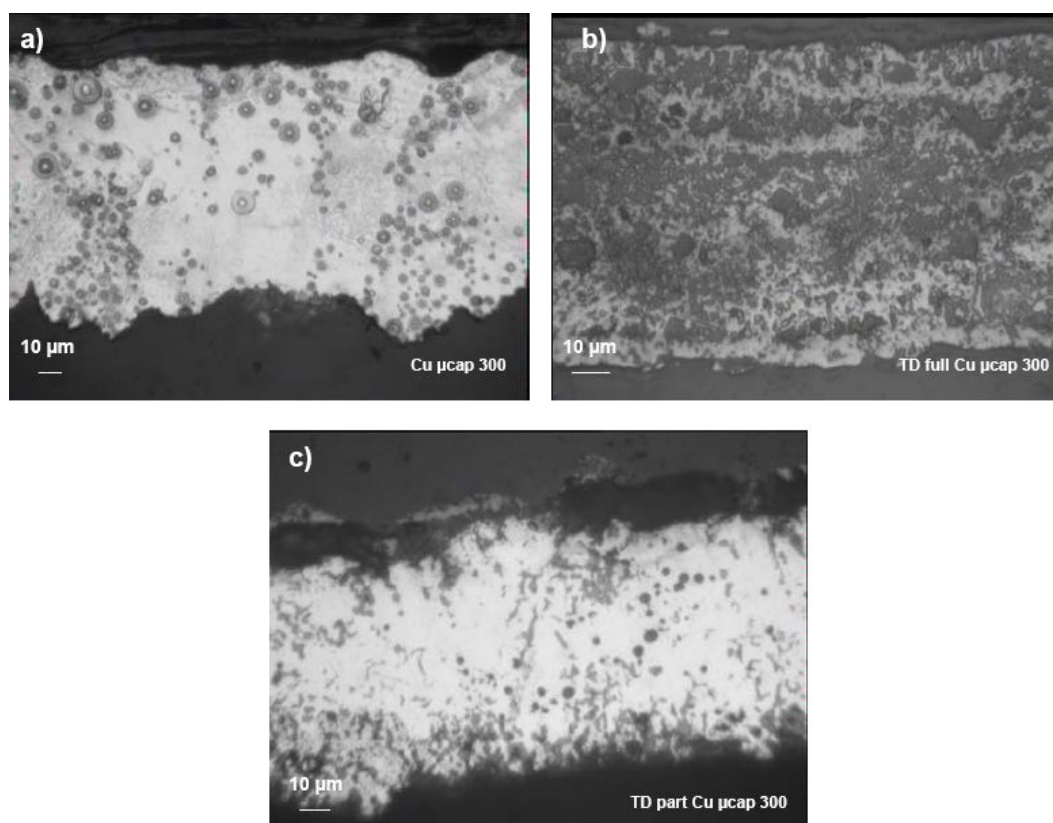


Figura 3.30 Micrografías correspondientes a las microestructuras de las muestras de cobre con 300 g/l de microcápsulas antes (a) y después de la dilatometría de ciclo completo (b) o parcial (c)

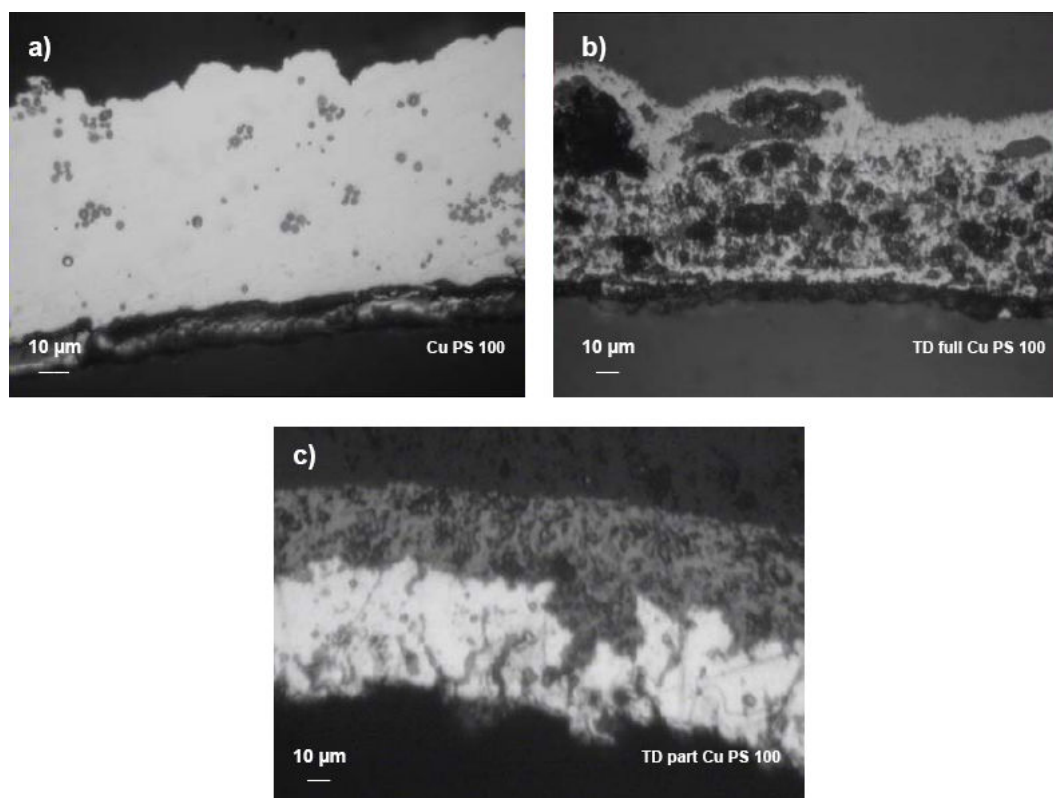


Figura 3.31 Micrografías correspondientes a las microestructuras de las muestras de cobre con 100 g/l de partículas de PS antes (a) y después de la dilatometría de ciclo completo (b) y parcial (c)

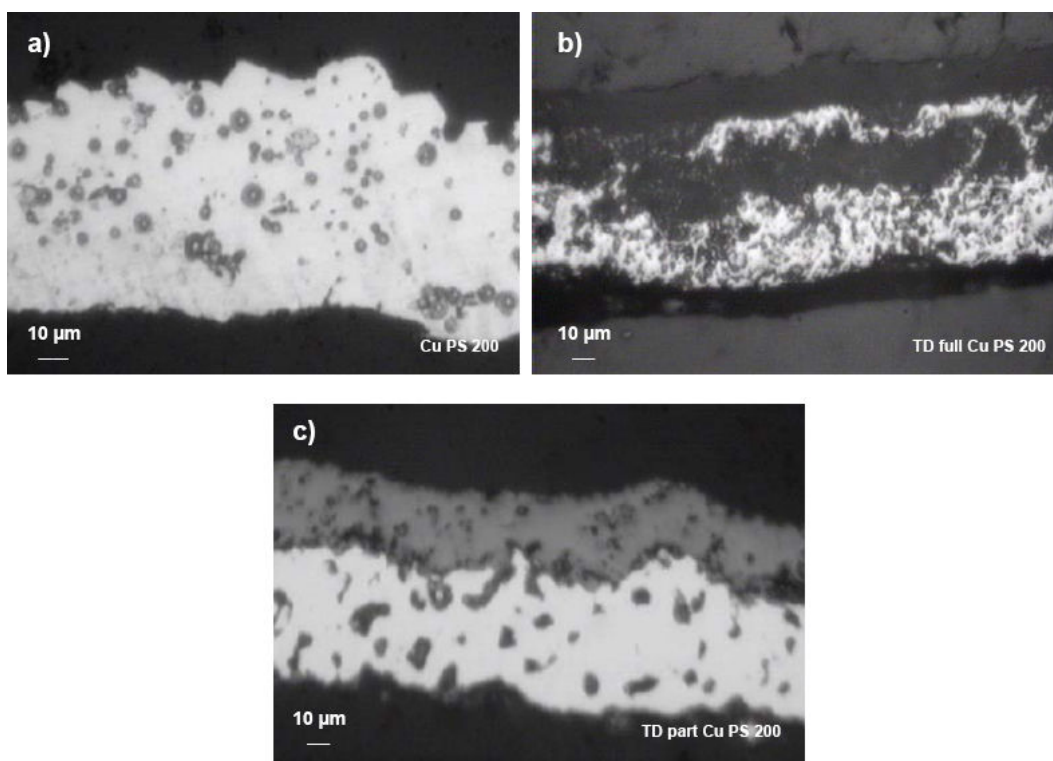


Figura 3.32 Micrografías correspondientes a las microestructuras de las muestras de cobre con 200 g/l de partículas de PS antes (a) y después de la dilatometría de ciclo completo (b) y parcial (c)

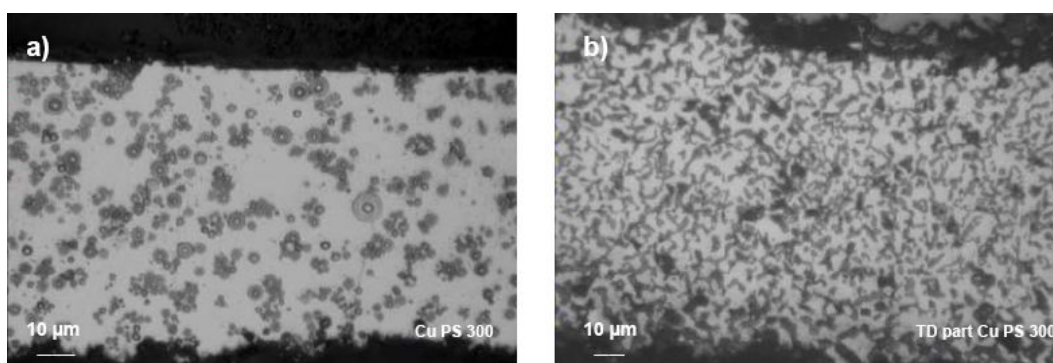


Figura 3.33 Micrografías correspondientes a las microestructuras de las muestras de cobre con 300 g/l de partículas de PS antes (a) y después de la dilatometría de ciclo parcial (b)

Las manchas oscuras visibles en las muestras de cobre tras la termodilatometría, especialmente tras la de ciclo completo, se formaron al agruparse los productos tras la degradación térmica del poliestireno y la evaporación del agua de las microcápsulas por difusión en la matriz.

En algunos casos se observan capas oscuras que se corresponden a la formación de escamas por la degradación prematura de las muestras.

En las termodilatometrías de ciclo parcial destaca la formación de dendritas ya que la difusión térmica es menor y la estructura se reblandece menos al alcanzarse los 600 °C sólo una vez. Como resultado se obtienen microestructuras menos dañadas y con menor presencia de escamas.

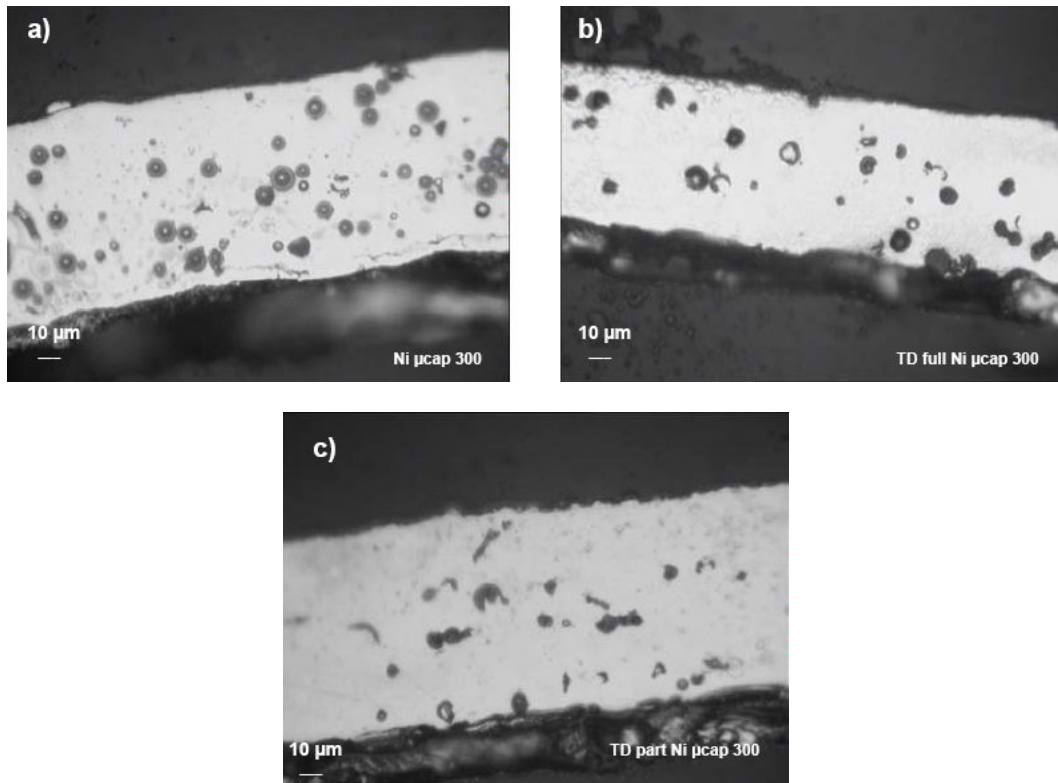


Figura 3.34 Micrografías correspondientes a las microestructuras de las muestras de níquel con 300 g/l de microcápsulas antes (a) y después de la dilatometría de ciclo completo (b) o parcial (c)

En el caso de las microestructuras de níquel, los tratamientos térmicos afectan menos a la matriz debido a las superiores propiedades mecánicas del níquel respecto al cobre, obteniéndose microestructuras más íntegras y sin presencia de escamas.

Esto se corresponde con el hecho observado anteriormente de la mayor reproducibilidad de las muestras de níquel respecto a las de cobre para la aplicación de varios ciclos de calentamiento enfriamiento sobre la misma muestra de forma repetida.

Capítulo 4: Conclusiones

El presente proyecto consiste en el desarrollo y análisis de recubrimientos de material compuesto producidos por electrodeposición formado por una matriz metálica de níquel o cobre con partículas de PS o microcápsulas dispersas en su interior. El estudio se ha centrado en el estudio de sus propiedades térmicas para su posible aplicabilidad como materiales termoadactores gracias a su elevada expansión térmica en rangos de temperatura muy pequeños de forma rápida.

Para llevar a cabo el estudio se han realizado diversas pruebas a las distintas muestras, concretamente, calorimetría diferencial de barrido y dilatometría.

En los resultados obtenidos tras la calorimetría diferencial de barrido (DSC) se comprueba cómo en los recubrimientos con microcápsulas aparece una trayectoria de ebullición del agua contenida en éstas a partir de los 200 °C en lugar de un único punto. Este efecto provoca un incremento brusco de la deformación de las muestras a los 375 °C debido a la presión ejercida por el vapor acumulado.

En los resultados de los recubrimientos con partículas de poliestireno, la degradación del polímero empieza a 400 °C tras la reorganización de sus cadenas. En este caso coincide con el valor teórico de la degradación térmica del PS gracias a la expansión del cobre bajo las cargas térmicas que disminuye la presión ejercida por la matriz sobre las partículas.

En el caso de la termodilatometría (TD), se obtienen diferentes rangos de temperatura en los que las muestras sufren un fuerte incremento en su expansión térmica. En dichos rangos se consigue la característica buscada de una expansión térmica pronunciada en un pequeño rango de temperaturas para su aplicabilidad como termoadactores.

Cuanto menor es la resistencia mecánica del metal, mayor será la expansión térmica. Como resultado, los recubrimientos de cobre se expanden en mayor medida que los de níquel.

También se aprecia tras los ensayos que los recubrimientos con partículas de PS comienzan su expansión a menores temperaturas con pendientes más pronunciadas, aunque los composites con microcápsulas alcancen mayor expansión final.

Sin embargo, en ciclos posteriores, la deformación obtenida en las distintas muestras es mucho menor a la obtenida en el primer ciclo y principalmente elástica. Debido a esto, estos materiales serían adecuados para aplicaciones de un solo uso, tales como sensores de altas temperaturas que disparen algún tipo de seguridad al detectar cambios bruscos de temperaturas o al alcanzar ciertos valores que se consideren críticos y coincidan con los rangos señalados en el apartado 3.

Perspectivas de futuro:

En futuras investigaciones sobre este campo, debería estudiarse la combinación de estas partículas con otros metales, tales como el plomo, gracias a su elevada ductilidad, esperándose obtener grandes expansiones con estos nuevos composites.

Bibliografía

-
- ¹ W.H. SAFRANEK, "The properties of electrodeposited metals" Elsevier Publishing, 1974
 - ² CALLISTER W.D., "Fundamentals of material science and engineering" 5th edition, chapters 7th and 17th, 2001
 - ³ QINGWEN S., YI L., JIANWEI X., HU J.Y., YUEN M., "Thermal stability of composite phase change material microcapsules incorporated with silver nano-particles", Polymer 48 3317-3323, 2007
 - ⁴ ZHENZHEN LI, FRANSAER J., "Metal-liquid composite coatings for thermal actuators", 2006
 - ⁵ SARIER N., ONDER E., "The manufacture of microencapsulated phase change materials suitable for the design of thermally enhanced fabrics", Thermochimica acta 452 146-160, 2007
 - ⁶ STOJAK J.L., FRANSAER J., TALBOT J.B., "Review of electrodeposition" p193-221
 - ⁷ www.mastersizer.com
 - ⁸ FARAVELLI T., PINCIROLI M., PISANO F., BOZZANO G., "Thermal degradation of polystyrene", Journal of analytical and applied pyrolysis 60 103-121, 2001
 - ⁹ AHMAD Z., AL-AWADI N.A., AL-SAGHEER F., "Morphology, thermal stability and visco-elastic properties of polystyrene-poly (vinyl chloride) blends", Polymer degradation and stability 92 1025-1033, 2007
 - ¹⁰ BULLOUGH R., DAVIS L. C., "The residual deformation fields in particle reinforced metal matrix composites", Acta metallurgica Vol. 43 No 7 p2737-2742, 1995
 - ¹¹ MALFLIET A., DEFERME G., STAPPERS L., FRANSAER J., "Synthesis and characterization of composite coatings for thermal actuation", Journal of the Electrochemical Society, 154 (1) D50-D56, 2007